Année 1961 — No d' ordre : 275

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES**

par

Pierre BRISON

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES ALPHA - CETOLS SECONDAIRES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Septembre 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. J. COLONGE, Président

J. JANIN
J. DREUX } Membres du Jury

Année 1961 No d' ordre : 275

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES**

par

Pierre BRISON

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L' ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES ALPHA - CETOLS SECONDAIRES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Septembre 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. J. COLONGE, Président

J. JANIN
J. DREUX } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	JANIN	Physique expérimentale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM. BOUTILLIER	Minéralogie
MESNARD	Physiqus
DREUX	Chimie organique
GRANDMONTAGNE	Physique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
TEICHNER	Chimie industrielle
GAUME	Physique
MERLIN	Chimie M.P.C.
PACHECO	Chimie biologique
PAVANS de CECCATY	Zoologie

Maîtres de Conférences

MM. DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
PHILBERT	Physique nucléaire
BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
DAVID L.	Géologie
GAUTHIER J.	Chimie
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
PERES	Physiologie
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle MAITROT	Physique
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
DUFAY M.	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
Mme ERICSON	Physique générale

Maîtres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie
LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A MONSIEUR J. COLONGE

DIRECTEUR

DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0037

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1958 à 1961 au laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis également de remercier ici Messieurs les Professeurs J. JANIN et J. DREUX qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC, et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail, ainsi qu'à Monsieur A. FOURNET, directeur du Centre de Recherche de St-FONS, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à notre égard.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous remercions également le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences, pour sa collaboration amicale et dévouée.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Les additions nucléophiles de cétones sur des liaisons éthyléniques activées ont été très largement étudiées, mais les α-cétols n'ont été utilisés jusqu'ici qu'une seule fois dans des réactions de ce type. Le but de notre travail a été d'étudier les additions d'α-cétols aliphatiques et cyclaniques sur des cétones α-éthyléniques et le nitrile acrylique.

Les résultats obtenus nous ayant montré la grande réactivité de ces composés dans de telles réactions, nous les avons complétés en étudiant l'action des halogénures du type allylique sur les α-cétols cyclaniques.

Nous diviserons notre travail en 4 parties:

I - Additions nucléophiles d'α-cétols sur des cétones α-éthyléniques

II - Additions nucléophiles d'α-cétols sur le nitrile acrylique

III - Action des halogénures du type allylique sur les α-cétols cyclaniques

IV - Quelques propriétés particulières aux α-cétols cyclaniques.

CHAPITRE I

ADDITION NUCLEOPHILE D'α-CETOLS SUR DES CETONES α-ETHYLENIQUES

Nous avons utilisé dans ces réactions:

2 cétols aliphatiques : butanol-2 one-3
pentanol-2 one-3

2 cétols cyclaniques : cyclohexanol-2 one-1
méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4

3 cétones éthyléniques: méthyl-2 butène-1 one-3
benzylidène-acétone
oxyde de mésityle(sur les cétols cyclaniques seulement)

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

Les réactions que nous allons exposer entrent dans le cadre des condensations de Michael : addition d'un composé portant un hydrogène mobile (en α d'un groupe carbonyle par exemple) sur un accepteur possédant une double liaison activée (comme dans une cétone α-éthylénique), en présence d'un agent alcalin.

Une bibliographie très complète sur ce type de réaction a été publiée par BERGMANN, GUISBURG et PAPPO (1). Nous nous bornerons à rappeler certains résultats obtenus à partir des cétols ou des cétones éthyléniques que nous avons utilisés.

La condensation de cétones éthyléniques sur des cétones saturées a été étudiée par de nombreux auteurs.

La méthyl-2 butène-1 one-3 a été condensée en particulier sur l'acétone (2),la méthyléthylcétone (2)(4),la diéthylcétone (12), la cyclohexanone (5)(6), les méthylcyclohexanones(6), la propiophénone, la méthylbenzylcétone (4) et la phénylbenzylcétone (3).

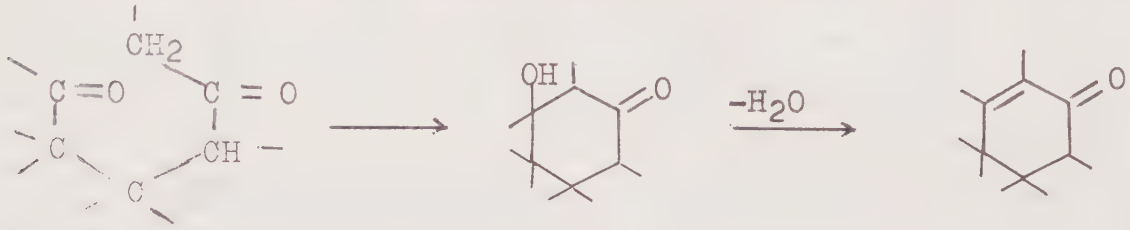
La benzylidèneacétone, couramment employée dans les réactions de Michael a été utilisée, entre autres, avec la phénylbenzylcétone (3)(7), la cyclohexanone (9), la méthyl-2 tétralone (9), l'anthrone (10), la méthyléthylcétone, la propiophénone et la méthylbenzylcétone (8).

Enfin, l'oxyde de mésityle a été condensé sur la phénylbenzylcétone (3)(11), la méthyléthylcétone, la propiophénone et la méthylbenzylcétone (8).

Certains auteurs ont activé l'hydrogène placé en α du groupement carbonyle de la cétone saturée. Ainsi, RAPSON (13) a condensé les esters cyclohexanone- et cyclopentanoneorthocarboxylate d'éthyle sur l'éthylidène- et la benzylidène-acétone. Nous sommes en présence d'un caractère analogue dans le cas des α-cétols. Parmi eux, seule la cyclohexanol-2 one-1 a été utilisée en réaction de Michael par SZMUSZKOVICZ et BORN (14) qui l'ont condensée sur l'éthylvinylcétone et qui ont établi que la condensation mettait en oeuvre l'hydrogène non alcoolique porté par le carbone du groupement CHOH.

D'après les résultats obtenus dans toutes ces réactions, il se forme d'abord une dicétone-1,5 par ouverture de la double liaison de la cétone éthylénique sur laquelle viennent se fixer d'une part l'atome d'hydrogène provenant du carbone en α du carbonyle de la cétone saturée, d'autre part le reste de la molécule de cette dernière

Suivant les catalyseurs employés, cette dicétone peut subir une cétolisation cyclisante pour donner le cétol ou plus généralement la cétone éthylénique de déshydratation:



MECANISMES DES REACTIONS

Addition sur la double liaison

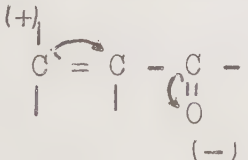
Il s'agit d'une addition nucléophile sur une liaison éthylénique activée.

Le carbone de la molécule cétonique se place toujours en β de la fonction cétone, sur la double liaison de la molécule non saturée, alors que l'hydrogène se place en α.

Pour expliquer ce phénomène INGOLD (15) a comparé ce type de réaction à la fixation de l'acide cyanhydrique sur la double liaison de certaines cétones éthyléniques. Une étude a été faite à ce sujet par LAPWORTH (16) qui constate que la présence de cyanure de potassium accélère la condensation. Ce ne serait donc pas l'acide cyanhydrique mais l'ion cyanure qui entrerait en réaction.

De plus, d'après INGOLD (17) les composés carbonylés α-éthyléniques ont tendance à réagir sous une forme hybride entre les 2 structures électroniques suivantes:

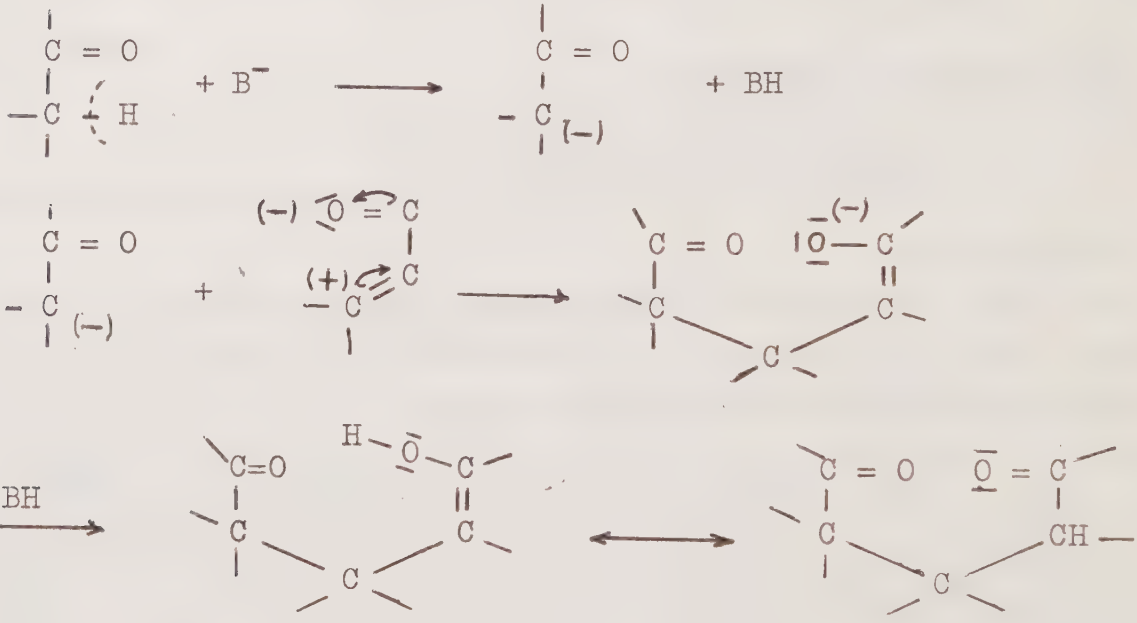
qu'ALEXANDER (18) représente par une formule unique



Ceci expliquerait la fixation de l'ion cyanure négatif sur le carbone le plus positif de la molécule de cétone éthylénique, l'ion ainsi formé fixant ensuite un proton.

De même dans le cas d'une cétone placée en milieu alcalin, il y a formation d'un ion basique qui peut jouer le rôle de l'ion cyanure dans le cas précédent.

On aurait alors, avec un agent alcalin BH

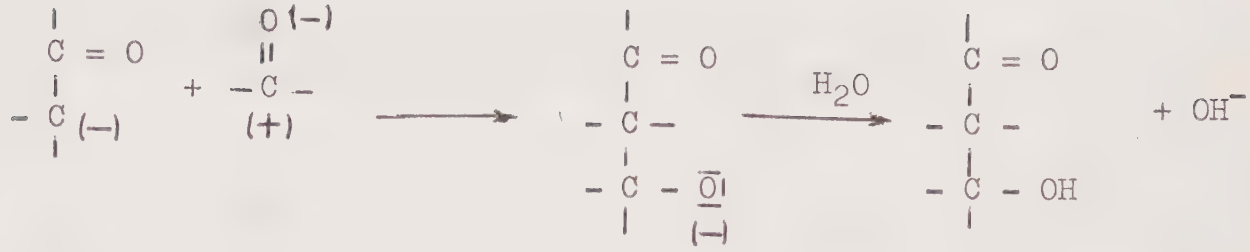


Cyclocétolisation

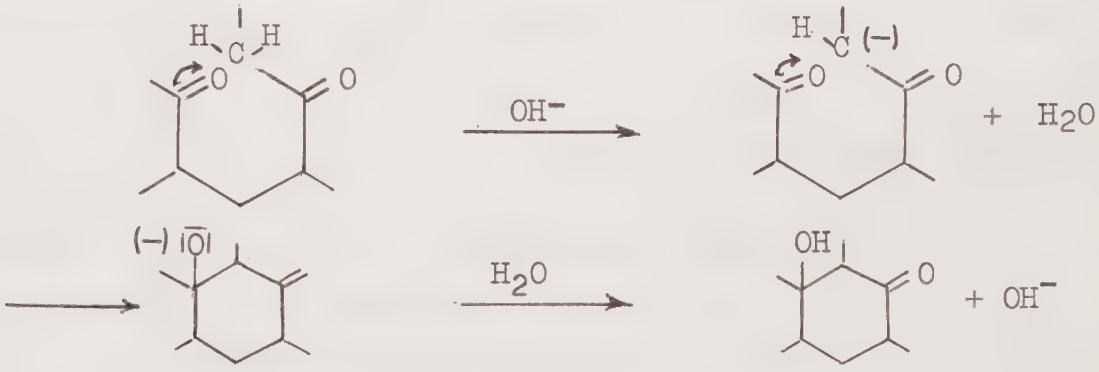
D'après PAULING (21) un groupement carbonyle peut réagir, de même que les cétones éthyléniques, sous une forme hybride, comprise entre une structure électriquement neutre et un dipole

(ALEXANDER)(19)

Un tel groupement pourra fixer une molécule de cétone préalablement ionisée par une base et donner ensuite le cétol par addition d'un proton.

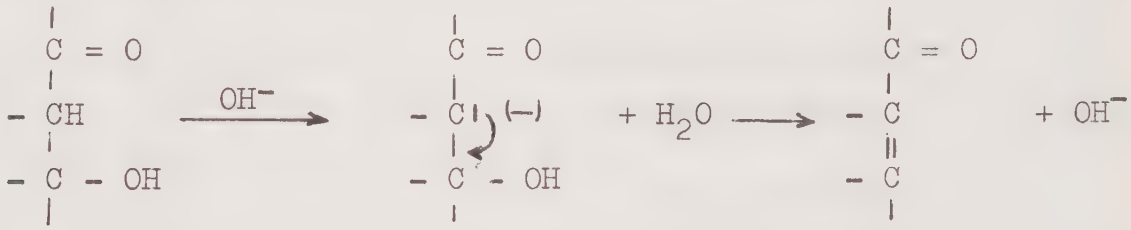


Dans les réactions qui nous intéressent, ce phénomène s'accompagne d'une cyclisation



Déshydratation

ALEXANDER (20) donne le processus suivant pour cette déshydratation en milieu alcalin :



ADDITION NUCLEOPHILE D'α-CETOLS ALIPHATIQUES SUR DES CETONES α-ETHYLENIQUES

Nous avons condensé la butanol-2 one-3 et la pentanol-2 one-3 sur la méthyl-2 butène-1 one-3 et la benzylidèneacétone, puis étudié la structure des composés obtenus.

MATIERES PREMIERES

- méthyl-2 butène-1 one-3

Nous l'avons préparée par fixation du formol sur la méthyl-éthylcétone en présence de potasse méthylique (22).

La méthyl-2 butanol-1 one-3 ainsi obtenue est ensuite déshydratée sur traces d'iode avec élimination de la cétone éthylénique dès sa formation.

Rendement assez variable : environ 40 %

- benzylidèneacétone

Produit commercial

- butanol-2 one-3

Nous l'avons préparée selon la méthode utilisée par CLERC(23)

La méthyléthylcétone est bromée en présence d'une solution de chlorate de sodium avec un rendement d'environ 60 % en bromo-3 butanone-2.

$$6\,CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 3\,Br_2 + NaClO_3 \longrightarrow 6\begin{cases} CH_2Br\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2Br\text{-}CH_3 \end{cases} + 3\,H_2O + NaCl$$

Le dérivé bromé est hydrolysé par ébullition avec une solu-

tion de carbonate de potassium.

$$2\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH\ Br\text{-}CH_3 + K_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH\ OH\text{-}CH_3 + 2K\ Br + CO_2$$

Après neutralisation de l'excès de carbonate, l'azéotrope eau-cétol est distillé, puis déshydraté par du benzène dans un appareil où la décantation et le retour du benzène se font automatiquement.

Rendement : 50-55 %.

- pentanol-2 one-3

Nous l'avons préparée par bromuration directe de la diéthylcétone dans l'éther anhydre, cette méthode étant beaucoup plus rapide que la précédente. En maintenant une température inférieure à 20°, il faut environ 1 h pour bromer une molécule de cétone.

Rendement 80-85 %

Le dérivé bromé est hydrolysé et le cétol extrait comme dans le cas de la butanol-2 one 3 avec un rendement d'environ 80 %.

CONDITIONS GENERALES DE LA REACTION

- catalyseur

Nous avons utilisé la potasse méthylique 2N à raison de 10 ml par molécule de cétol.

- proportions des réactifs et mode opératoire

Pour rechercher des conditions uniformes permettant de comparer les quatre réactions, nous avons effectué les essais suivants dans le cas de la condensation pentanol-2 one-3 et méthyl-2 butène-1 one-3.

I -Une molécule de cétol pour 0,95 molécule de cétone.

L'exothermicité de la réaction provoque une ébullition du milieu réactionnel dont la couleur vire au brun sombre, alors qu'une

partie de la cétone éthylénique se polymérise.

Après refroidissement le mélange est neutralisé.

Rendement : 30 %

II - Une molécule de cétol pour 0,3 molécule de cétone.

L'exothermicité de la réaction provoque une élévation de température d'environ 30° au-dessus de la température ambiante.

On laisse le mélange réagir pendant 3 h avant de neutraliser.

Rendement : 40-45 %.

III - Une molécule de cétol pour 0,3 molécule de cétone.

Le mélange est laissé à réagir pendant 2 h puis chauffé à reflux 15 à 20 minutes.

Rendement : 45 % .

Ce mode opératoire a été utilisé par R. CHAPURLAT et J. DREUX (3).

Nous avons utilisé les conditions décrites en (II). Elles conduisent à des rendements de 80-85 % lors des condensations avec la benzylidèneacétone, ce qui, compte-tenu des difficultés que l'on a pour isoler les produits de la réaction, doit correspondre à un rendement presque quantitatif. Elles permettent enfin de récupérer une quantité de cétol plus importante qu'avec les conditions (III).

MODE OPERATOIRE GENERAL DE CONDENSATION

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique et d'une boule à brome, nous plaçons une molécule de cétol, 1/4 à 1/3 de molécule de cétone éthylénique et 10 ml de potasse méthylique 2N. Le mélange est agité pendant 15 minutes durant lesquelles sa température s'élève d'une quarantaine de degrés alors que sa coloration passe du jaune clair au brun.

On laisse réagir encore pendant 2h30 à 3 h, puis on neutralise par de l'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est ensuite filtré et l'excès de cétol chassé sous pression réduite.

Le résidu est distillé sous 2-3 mm de pression.

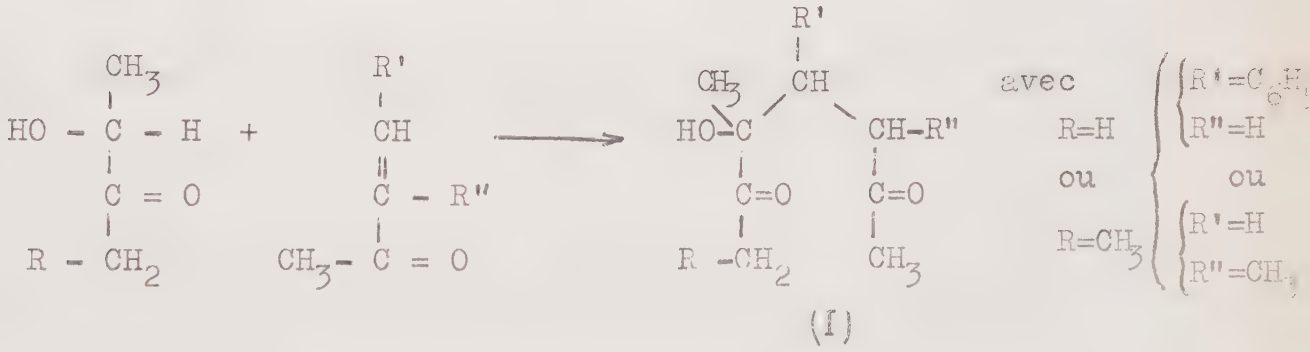
La benzylidèneacétone réagit dans les 2 cas avec un rendement de 80-85 %.

La méthyl-2 butène-1 one-3 conduit à des rendements nettement inférieurs: 40-45 % avec le pentanol-2 one-3 et 20 % avec le butanol-2 one-3.

STRUCTURE DES PRODUITS OBTENUS

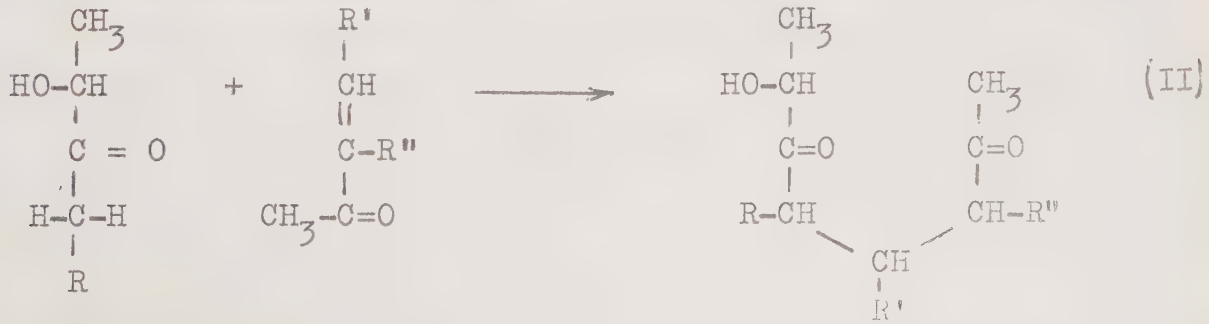
Nous avons deux possibilités lors de la condensation:

I - réaction avec l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique (CHOH) du cétol).



(I)

II- réaction avec un des hydrogènes du groupement méthylène en α du carbonyle du cétol

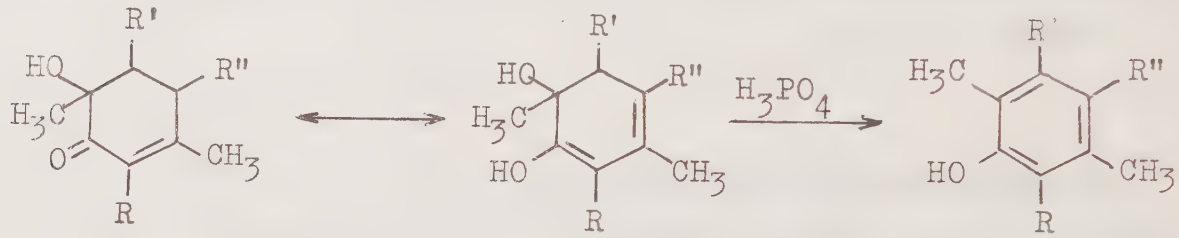


(II)

Nous avons pu conclure dans tous les cas, que la condensation s'effectuait selon le processus (I).

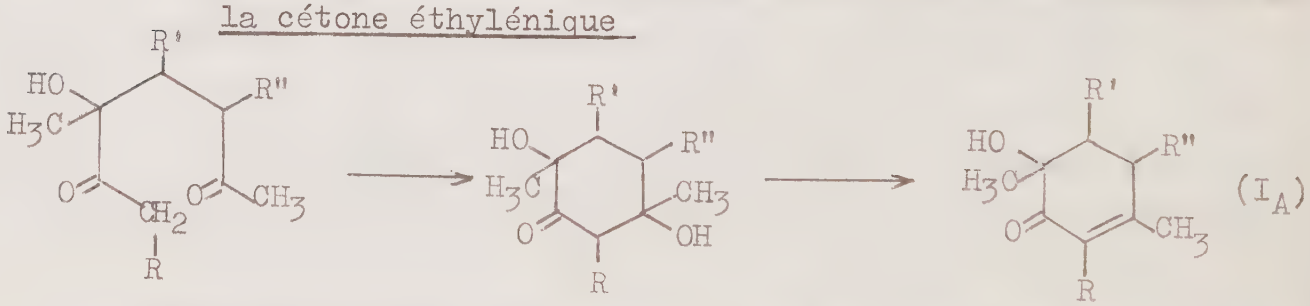
La présence d'une fonction alcool tertiaire a été mise en évidence par la déshydratation facile du produit obtenu, cette opération conduisant directement à un phénol.

Cette déshydratation peut servir à l'identification des produits de condensation, les phénols obtenus étant en général bien cristallisés.



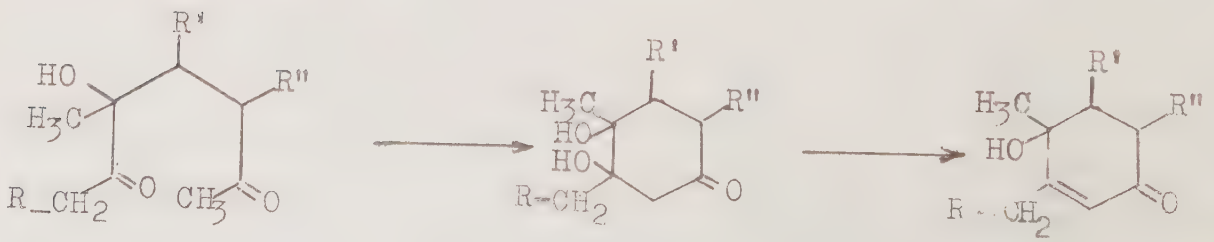
Nous avons également deux possibilités lors de la cyclocétolisation, immédiatement suivie de déshydratation (pour simplifier nous désignerons par cyclodéshydratation l'ensemble de ces deux opérations).

A- Cyclodéshydratation avec départ de l'oxygène cétonique de la cétone éthylénique



(I_A)

B- Cyclodéshydratation avec départ de l'oxygène cétonique du cétol



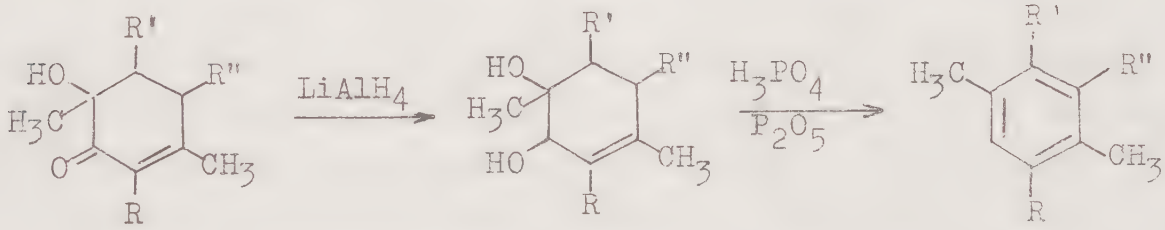
(I_B)

Cette cyclodéshydratation semble se produire en même temps que la condensation et non lors de la distillation. En effet, nous retrouvons toujours de l'eau dans le milieu réactionnel. Cette eau apparaît sous forme d'azéotrope eau-cétol lorsque l'on commence à chasser l'excès de cétol sous pression réduite (à température inférieure à 40°) et ne peut provenir que de la cyclodéshydratation.

Enfin nous n'avons jamais isolé ni dicétone, ni cétol intermédiaire.

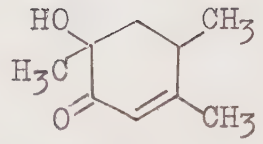
Nous avons établi dans 3 cas sur 4 que la cyclodéshydratation se produisait suivant le processus I_A : départ de l'oxygène cétonique de la cétone éthylénique.

Pour cela nous avons réduit sélectivement la fonction cétone par l'aluminohydrure de lithium, puis déshydraté le glycol éthylénique obtenu. Cette dernière opération conduit à un hydrocarbure qu'il est possible d'identifier.

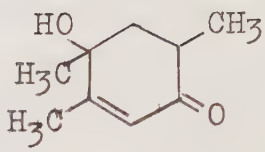


Cette méthode d'identification nous a ainsi permis de synthétiser des hydrocarbures et des phénols polysubstitués.

Dans le cas de la condensation de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur la butanolone, en raison de la symétrie de position des groupements méthyle dans les formules I_A et I_B , nous obtenons à partir de ces deux formules le même phénol et le même hydrocarbure, et ne pouvons conclure.



(I_A)

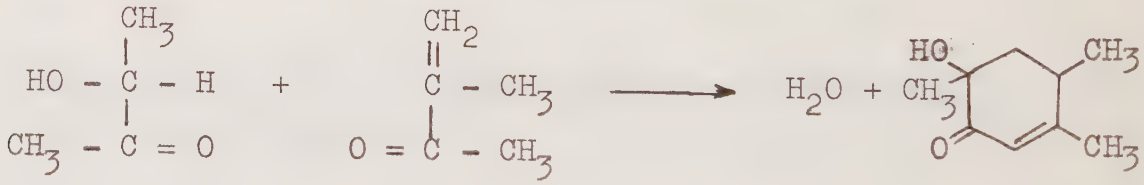


(I_B)

Nous attribuerons donc au composé obtenu par cette réaction la formule I_A considérée comme la plus probable en fonction des autres résultats.

A. CONDENSATION DE LA BUTANOL-2 ONE-3 SUR LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3

RÉACTION DE CONDENSATION



Lorsqu'on additionne 10 ml de potasse méthylique 2N au mélange de 26 g de méthylbuténone (0,31 mole) et de 100 g de butanolone (1,14 moles)la température s'élève de 25 à 60°. Après 3 heures de réaction le milieu réactionnel est neutralisé, filtré et distillé, ce qui donne

a/ sous 50 mm $<$ 40° azéotrope eau-cétol : 10 ml
40-90 80 g butanol-2 one-3

b/ sous 5 mm $<$ 94° 1 g
94-6° 12 g
96-130° 7 g

Les 2 dernières fractions sont réunies et rectifiées sous 2mm.

Nous retenons la fraction 76-80°: 10 g. Rendement 20 %.

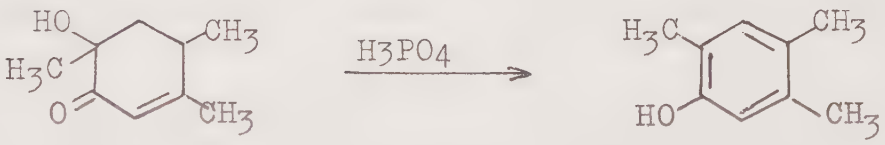
Triméthyl-1,4,5 cyclohexène-3 ol-1 one-2 $C_9H_{14}O_2$

Liquide incolore; E_2 = 77-9° ; n_D^{25} = 1,4890 ; d_4^{25} = 1,032 ;
R.M. calc. 42,72 ; obs. 43,06.

Analyse $C_9H_{14}O_2$					
	Calc. %	C	70,10	H	9,15
	Tr. %	C	69,64	H	9,06

Nota : Les résultats s'écartent rapidement de la théorie lorsque le produit n'est pas analysé immédiatement après distillation.

DESHYDRATATION DE LA CYCLOHEXENOLONE



8 g de la cyclohexénolone précédente et 30 ml d'acide phosphorique 60° B, sont mélangés et chauffés pendant 1 h à 1h30 au bain-marie bouillant. Après refroidissement on ajoute 200 ml d'eau et neutralise partiellement au carbonate de sodium. La solution aqueuse est extraite 4 fois à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, lavées par une solution de bicarbonate de sodium à 10 % et enfin à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, l'éther est chassé et le résidu distillé; ce qui donne :

sous 15 mm	< 118°	0,5 g	
	119-124°	4,5 g	
	> 124°	1 g	Rendement 70 %

Ces 3 fractions cristallisent et sont constituées par un même produit d'odeur phénolique, soluble dans la soude à 10 %. Nous avons établi qu'il s'agissait du triméthyl-2,4,5 phénol ou pseudo-cuménol.

Triméthyl-2,4,5 phénol $C_9H_{12}O$

Aiguilles blanches ; F = 70°(éther de pétrole); E_{15} = 120-3° ; en accord avec la littérature (24)(25)(26).

Analyse $C_9H_{12}O$					
	Calc. %	C	79,37	H	8,88
	Tr. %	C	79,19	H	8,95

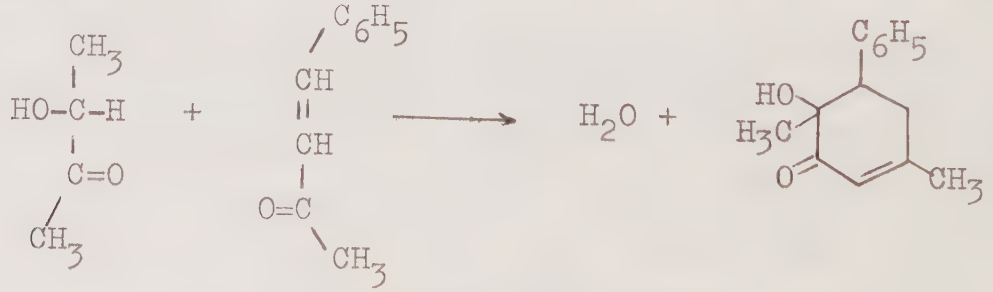
Ester acétique $C_{11}H_{14}O_2$

Préparé à partir de 0,6 g de phénol, 3,5 g d'anhydride acétique et 0,2 g d'acétate de sodium anhydre. Les réactifs sont chauffés pendant 30 minutes au bain-marie bouillant. Le mélange est refroidi, versé dans un excès d'eau glacée. L'acétate est séparé par décantation, repris à l'éther, neutralisé et lavé. L'éther est chassé à froid et le résidu recristallisé dans l'éther de pétrole : F = 34° en accord avec la littérature (27).

B. CONDENSATION DE LA BUTANOL-2 ONE-3 SUR LE BENZYLIDENE-ACETONE

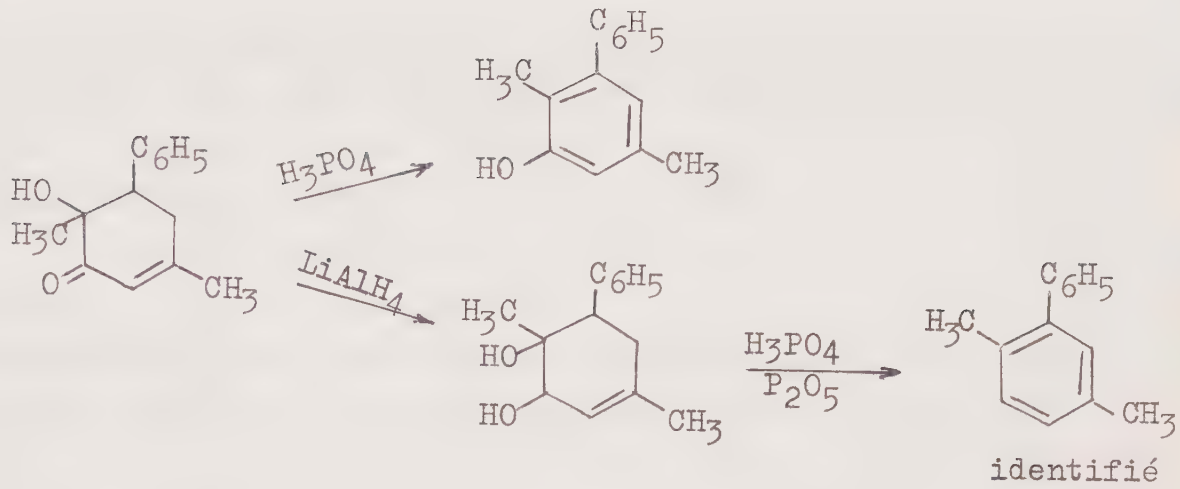
REACTION DE CONDENSATION

Elle s'effectue dans les conditions habituelles avec un rendement de 80 % .



STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION

Pour l'établir nous avons effectué les réactions suivantes:



identifié

Conclusions :

a)- le phénol obtenu par déshydratation fond à 92° et donne un paranitrobenzoate fondant à 140°. Il ne s'agit donc pas du phényl-3 diméthyl-4,5 phénol décrit par BERINGER et KUNTZ (11) : F = 107,8-108°,2 ;

paranitrobenzoate F = 97-8° .

Nous lui avons attribué la formule du phényl-3 diméthyl-2,5 phénol ou diméthyl-2,5 hydroxy-3 biphényle.

b)- le diméthylbiphényle obtenu a des constantes et un spectre I.R. identiques à ceux d'un échantillon de diméthyl-2,5 biphényle, identifié par oxydation permanganique en acide biphényle dicarboxylique (8).

PARTIE EXPERIMENTALE

Condensation

30 g de benzylidène acétone (0,2 mole) sont dissous dans 62 g de butanol-2 one-3 (0,7 mole) sous un léger chauffage au bain-marie. Après addition de 8 ml de potasse méthylique 2 N la température passe de 33 à 90° et la couleur, du jaune au brun sombre. Après 3 heures on neutralise à pH 7 et le mélange se prend en masse. Il est

fondu au bain-marie et distillé sous pression réduite:

a/ sous 15 mm	< 45°	azéotrope	eau-cétol
	50-80°	29 g	butanol-2 one-3
b/ sous 6 mm	< 160°	2,5 g	
	162-178°	32 g	
	résidu	11 g	

Les 2 dernières fractions cristallisent (pertes importantes dues à la vitesse de cristallisation du produit). Rendement : environ 80 %.

Diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-3 ol-1 one-2 $C_{14}H_{16}O_2$

cristaux blancs : F = 157°(éthanol) ; E_2= 156-60°

Analyse	Calc. %	C	77,75	H	7,46
	Tr.		77,50		7,37

Déshydratation de la diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-3 ol-1 one-2

On chauffe pendant 1h30 au bain-marie bouillant et sous agitation, 15 g de produit de condensation dans 50 ml d'acide phosphorique 60°B. Après les traitements habituels nous recueillons à la distillation :

sous 5 mm	155-60°	1,5 g
	160°	8 g
	160-5°	1,5 g

Ces 3 fractions cristallisent et sont constituées par un même produit soluble dans la soude à 10 %, à froid. Rendement : environ 70 % .

Phényl-3 diméthyl-2,5 phénol ou diméthyl-2,5 hydroxy-3 biphényle

$C_{14}H_{14}O$: Aiguilles blanches F = 92°(éther de pétrole); E_5= 160°.

Ester acétique $C_{16}H_{16}O_2$

Préparé à partir de 1 g de phénol selon le mode opératoire habituel.

cristaux blanc F = 50° (éthanol aqueux)

Analyse $C_{16}H_{16}O_2$					
	Calc. %	C	79,97	H	6,71
	Tr.		79,80		6,51

Ester paranitrobenzoïque $C_{21}H_{17}O_4N$

Préparé en chauffant pendant 5 minutes à reflux le mélange de 1 g de phénol dans 5 ml de pyridine anhydre et de 0,8 g de chlorure de paranitrobenzoyle. Après les lavages habituels le produit est recristallisé dans l'éthanol ; F = 140°.

Analyse $C_{21}H_{17}O_4N$	Calc. %	N	4,03	Tr.	4,40

Réduction ménagée de la diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-3 ol-1 one-2

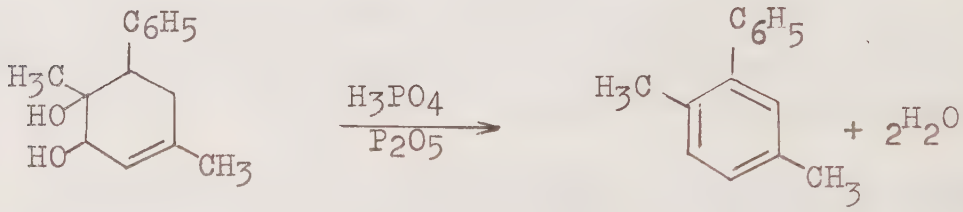
Réactifs :		
	diméthyl phényl cyclohexénolone	10 g
	aluminohydrure de lithium	2 g
	éther anhydre	250 ml

Appareillage : ballon à 4 tubulures avec agitation centrale, gaine thermométrique, réfrigérant ascendant et boule à brome.

Mode opératoire : la cétone éthylénique est mise en suspension dans 150 ml d'éther (la dissolution n'est que partielle). Ce mélange est

additionné, sous agitation , à la suspension de l'hydrure double dans 100 ml d'éther. L'addition dure 1 h pendant laquelle on maintient la température aux environs de 0°. On poursuit l'agitation pendant 1 h à la même température; l'excès d'hydrure est réduit par de l'eau et l'on hydrolyse par de l'acide sulfurique à 10 %. On filtre, décante la couche éthérée qui est lavée au bicarbonate de sodium à 10 %, puis à l'eau, et l'on sèche sur sulfate de sodium. L'éther est chassé et le résidu que nous considérons comme le glycol éthylénique attendu est immédiatement déshydraté.

Déshydratation du glycol éthylénique



On ajoute 40 ml d'acide phosphorique 60°B au résidu précédent. Le mélange est agité jusqu'à homogénéité. On additionne ensuite 20 g d'anhydride phosphorique par petites quantités (durée de l'addition: 30 minutes); on chauffe ensuite pendant 2 h au bain-marie bouillant. Après refroidissement on verse dans 200 ml d'eau glacée, neutralise partiellement au carbonate de sodium et extrait à 4 reprises par 50 ml d'éther. Après neutralisation, lavage et séchage des couches éthérées, l'éther est chassé et le résidu distillé sous 4 mm; on obtient 4 g à 106-110°. On recueille ensuite une petite quantité de phénol ce qui prouve que la fonction cétone n'a pas été réduite complétement

Diméthyl-2,5 biphényle $C_{14}H_{14}$

Liquide incolore E_4 = 106-8° ; n_D^{25} = 1,5775 , d_4^{25} = 0,987 ;
R M Calc. 59,65 Obs. 61,11. En accord avec la littérature (8)

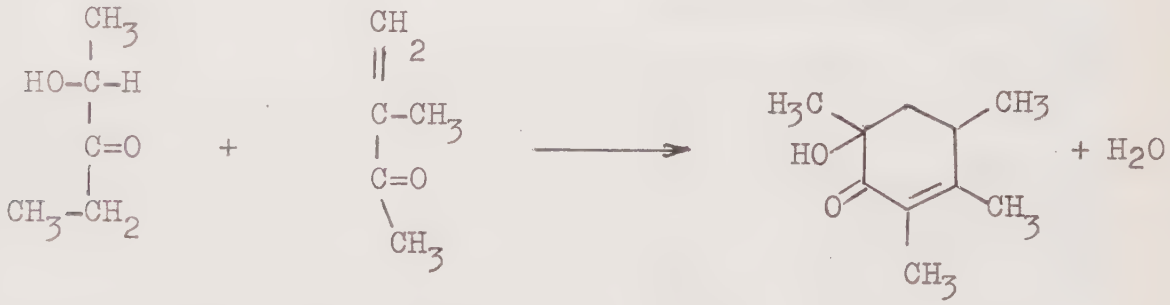
Analyse $C_{14}H_{14}$					
	Calc. %	C	92,26	H	7,74
	Tr.		92,17		7,78

Spectre infrarouge : exactement superposable à celui du diméthyl-2,5 biphényle (8) (page 99).

C. CONDENSATION DE LA PENTANOL-2 ONE-3 SUR LE METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3

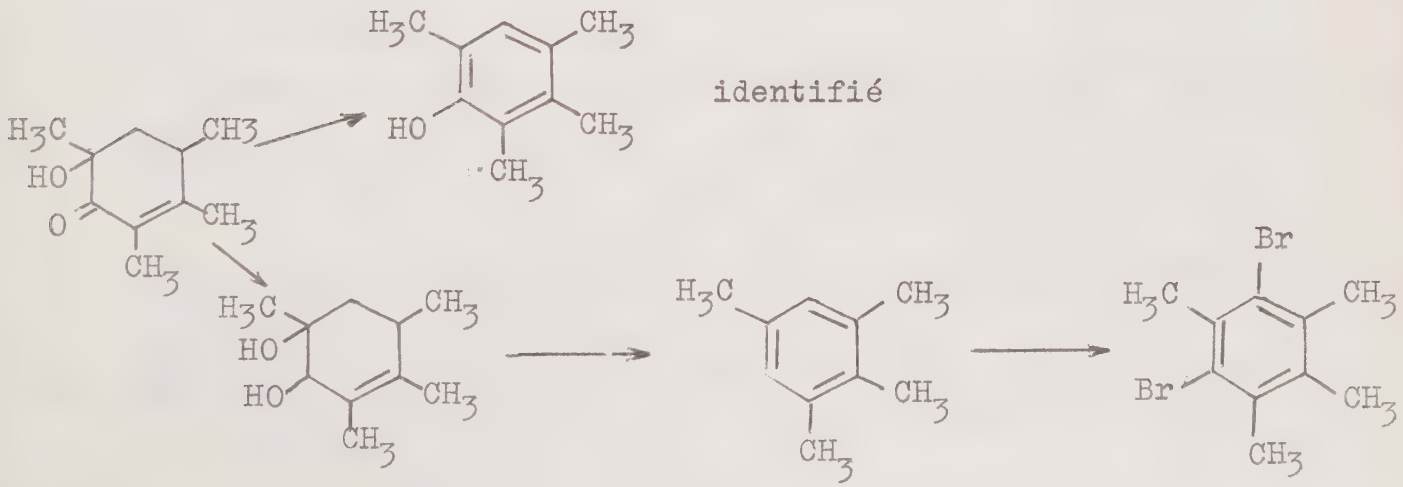
REACTION DE CONDENSATION :

Elle s'effectue dans les conditions habituelles avec un rendement de 40-45 %.



STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION :

Pour l'établir nous avons effectué les réactions suivantes:



Conclusion : Le phénol obtenu par déshydratation fond à 78°. Il ne s'agit donc pas du diméthyl-2,4 éthyl-5 phénol qui fond à 39-40°(29). Nous lui avons attribué la formule du tétraméthyl-2,3,4,6 phénol qui fond à 80-1° (30)

L'hydrocarbure obtenu par réduction et déshydratation donne un dérivé dibromé correspondant à celui du tétraméthyl-1,2,3,5 benzène ou isodurène.

En conséquence le composé de condensation a bien la constitution proposée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de condensation

Lors du mélange de 82 g de pentanol-2 one-3 (0,80 mole), 20 g de méthyl-2 butène-1 one-3 (0,24 mole) et 10 ml de potasse méthylique 2N, la température passe de 26 à 56°.

Nous recueillons à la distillation :

a/ sous 15 mm	< 50°	6 ml	azéotrope eau-cétol
	50-70°	46 g	pentanol-2 one-3
b/ sous 3 mm	< 98°	3 g	
	98-108°	18 g.	Rendement : 42 %

Tétraméthyl-1,3,4,5 cyclohexène-3 ol-1 one-2 $C_{10}H_{16}O$

Liquide incolore ; $E_3 = 99°$; $E_{21} = 132\text{-}5°$; $n_D^{25} = 1,4870$; $d_4^{25} = 1,0157$; RM Calc. 47,43 , obs. 47,57

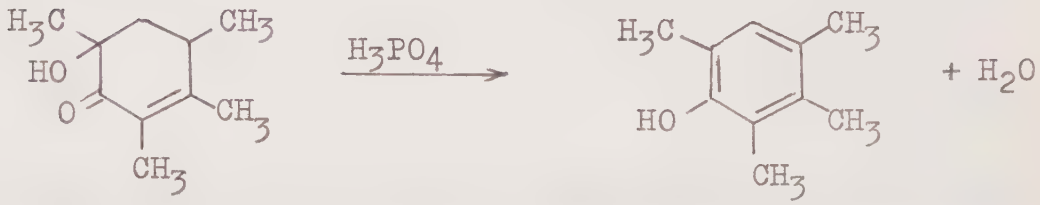
Analyse $C_{10}H_{16}O$			
Calc. %	C	71,39	H 9,59
Tr.		71,05	9,58

Nota: l'analyse doit être effectuée sur un produit plusieurs fois distillé et aussitôt après.

Semicarbazone : cristallise très lentement par addition d'eau dans le milieu ; F = 198° (éthanol + éther de pétrole, tube scellé)

Analyse $C_{11}H_{19}O_2N_3$ Calc. % N : 18,66 Tr. 18,82

Déshydratation de la tétraméthyl-1,3,4,5 cyclohexène-3 ol-1 one-2



Nous l'avons effectuée à partir de 10 g de produit de condensation et 30 ml d'acide phosphorique 60°B. Le mélange des réactifs vire au rouge et sa température s'élève. Il est chauffé pendant 1h30 au bain-marie bouillant et sous agitation. Après les traitements habituels on recueille à la distillation sous 3 mm, 6,5 g de produit entre 89-96°. Il y a prise en masse. Rdt 74 %

Ce composé présente une forte odeur phénolique, il est soluble dans la soude à 10 % d'où il reprécipite en aiguilles par neutralisation.

Tétraméthyl-2,3,4,6 phénol $C_{10}H_{14}O$

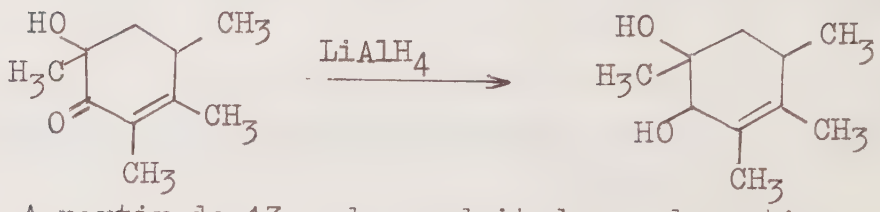
Aiguilles blanches; F = 78°; E_{17} = 131° : Hofmann(30)indique F=80°

Analyse $C_{10}H_{14}O$ Calc. % C 79,95 H 9,39
Tr. 79,83 9,60

Ester paranitrobenzoïque : F = 86-92° (éthanol, tube scellé)

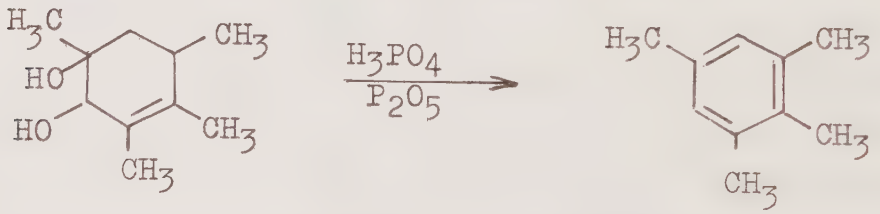
Analyse $C_{17}H_{17}O_4N$ Calc. % N 4,68 tr. 4,80

Réduction ménagée de la tétraméthyl-1,3,4,5 cyclohexène-3 ol-1 one-2



A partir de 13 g de produit de condensation et 3 g d'aluminohydrure nous obtenons, suivant le mode opératoire habituel, après avoir chassé l'éther, une pâte très visqueuse qui est immédiatement déshydratée.

Déshydratation du glycol éthylénique



La pâte obtenue lors de la réduction est agitée pendant 30 mn. avec 50 ml d'acide phosphorique 60°B. On ajoute ensuite 20 g d'anhydride phosphorique et l'on chauffe 2 h au bain-marie bouillant. Après les traitements habituels nous recueillons à la distillation sous 25 mm, 4 g de produit entre 84 et 87°.

Tétraméthyl-1,2,3,5 benzène $C_{10}H_{14}$

Liquide incolore à odeur mentholée; $E_{25} = 85°$; $n_D^{25} = 1,5040$; $d_4^{25} = 0,877$; RM calc. 44,78 obs. 45,25

La littérature indique: $E_{17} = 84°,6-84°,7$ (31); $d_4^{\circ} = 0,896$ (32) $d_4^{20} = 0,8906$; $n_{He}^{20} = 1,5113$ (33)

Analyse $C_{10}H_{14}$ Calc. % C 89,49 H 10,51

Tr. 89,11 10,54

Nous avons effectué son spectre I.R. (page 100).

Tétraméthyl-1,2,3,5 dibromo-4,6 benzène $C_{10}H_{12}Br_2$

Préparé en additionnant un excès de brome à 0,5 g d'hydrocarbure en suspension dans 5 ml d'eau, sous agitation.

On obtient des aiguilles blanches qui sont lavées à l'eau et recristallisées dans l'alcool F = 197-8°, en accord avec la littérature (32)(34).

Analyse $C_{10}H_{12}Br_2$	Calc. %	C	41,14	H	4,14
	Tr.		41,42		4,17

D. CONDENSATION DE LA PENTANOL-2 ONE-3 SUR LA BENZYLIDENE ACETONE

REACTION DE CONDENSATION

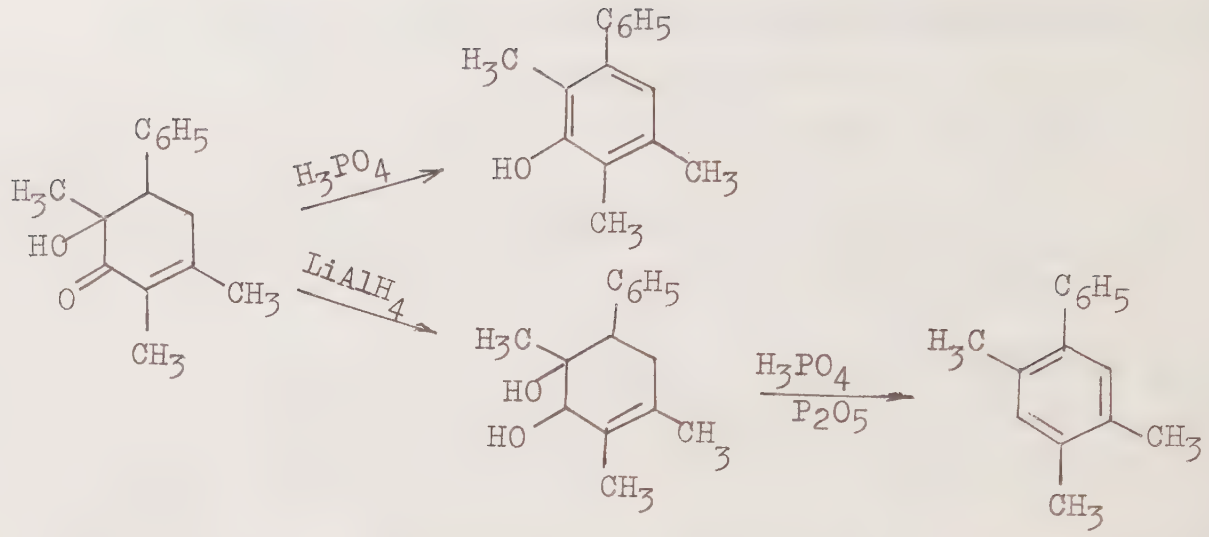
Nous obtenons dans les conditions habituelles un rendement de 80-85 %.

(I)

STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION

En raison des résultats obtenus lors des 2 réactions précédentes, nous avons attribué la formule (I) au composé de condensation, structure confirmée par l'étude du spectre I.R. du biphényle correspondant.

Nous avons effectué les réactions habituelles :

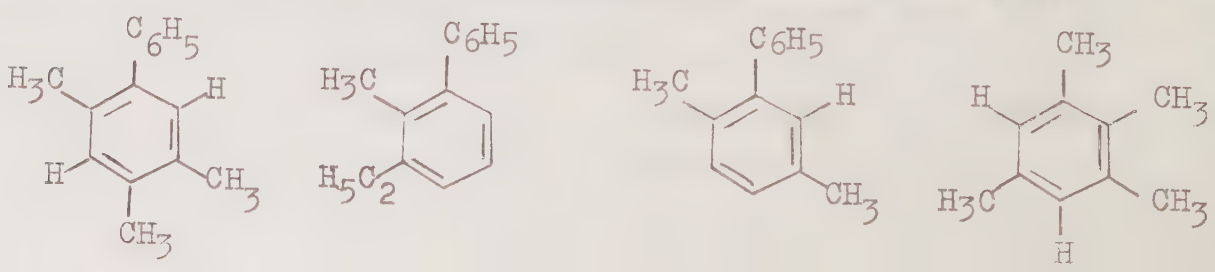


Nous avons effectué le spectre I.R. de l'hydrocarbure obten et l'avons dépouillé à partir des résultats donnés par L.J. BELLAMY(3 et de divers auteurs ayant étudié les spectres des méthylbiphényles (36)(37).

Nous avons retenu :

- l'identité du spectre obtenu avec celui du diméthyl-2,5 biphényle dans la région 5000-850 cm^{-1} et, en particulier, dans la région 1500-1400 cm^{-1}, montrant que le produit étudié ne possède pas de groupement méthylène. Ce fait est en accord avec l'absence de bande à 750 cm^{-1}(38)

- la présence de 2 bandes dans la région 900-860 cm^{-1}, montrant l'existence d'un hydrogène libre compris entre 2 substituants bande que l'on retrouve avec une intensité moindre dans les spectres du diméthyl-2,5 biphényle et du tétraméthyl-1,2,3,5 benzène. Le produit obtenu possède 2 atomes d'hydrogène dans ce cas alors que le diméthyl-2,5 biphényle en a un seul et le méthyl-2 éthyl-3 biphényle isomère qui aurait pu se former aucun (spectres page 100).



- l'absence à 1295 cm^{-1} de bande caractéristique des substituants en position-1,2,3 sur le noyau benzénique.

Nous avons conclu être en présence du triméthyl-2,4,5 biphényle ce qui correspond bien à la formule adoptée pour le produit de condensation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de condensation

45 g de benzylidène-acétone (0,31 mole) sont dissous dans 110 g de pentanol-2 one-3 (1,08 moles) sous un léger chauffage au bain-marie. Lorsqu'on ajoute 10 ml de potasse méthylique 2N la température passe de 27 à 73°.

Nous recueillons à la distillation :

a/ sous 20 mm	< 40°	12	azéotrope eau-cétol
	40-70°	62 g	pentanol-2 one-3
b/ sous 6 mm	<168°	3 g	
	168-172°	58 g	Rendement 82 %

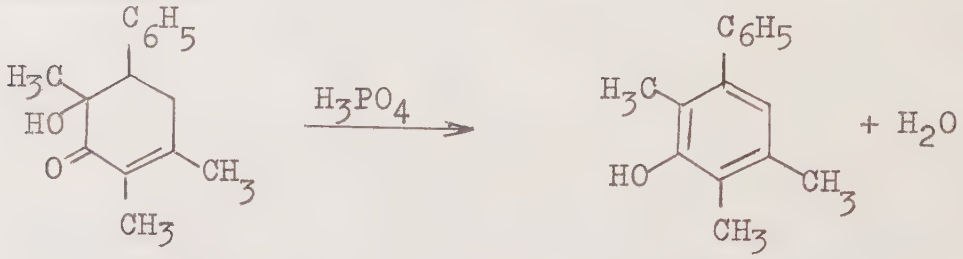
Triméthyl-1,3,4 phényl-6, cyclohexène-3 ol-1 one-2 $C_{15}H_{18}O_2$

Huile incolore (après plusieurs rectifications) très visqueuse;
E_2 = 148-50° ; n_D^{25} = 1,5510

Analyse	$C_{15}H_{18}O_2$	Calc. %	C 78,23	H 7,88
		Tr.	78,04	7,82

Ne fournit ni oxime, ni semicarbazone.

Déshydratation de la triméthyl-1,3,4 phényl-6 cyclohexène-1 ol-1 one-2



Le mélange de 30 g de produit de condensation et 100 ml d'acide phosphorique 60°B est chauffé pendant 3 h au bain-marie bouillant sous agitation. Après les traitements habituels nous recueillons

sous 5 mm :	<150°	2,5 g	produit A
	155-163°	18 g	produit B
	163-70°	5 g	

Produit A : nous ne l'avons pas identifié.

Il cristallise en paillettes F = 93° (alcool) qui s'altèrent rapidement en donnant un goudron marron. L'analyse correspond exactement à la formule brute $C_{15}H_{16}$ qui est en particulier celle du biphényle correspondant qui est liquide. Plusieurs essais de déshydratation par l'acide phosphorique, puis par l'acide polyphosphorique avec des temps de chauffage différents, ont donné le même produit avec des rendements voisins.

Produit B : triméthyl-2,4,5 phényl-3 phénol ou triméthyl-2,4,5 hydroxybiphényle $C_{15}H_{16}O$

Huile légèrement colorée en jaune, très visqueuse, d'odeur phénolique
E_3 = 135-8° ; n_D^{25} = 1,5710

Analyse	$C_{15}H_{16}O$	calc. %	C	84,87	H	7,60
		tr.		84,32	H	7,52

L'ester paranitrobenzoïque ne cristallise pas.

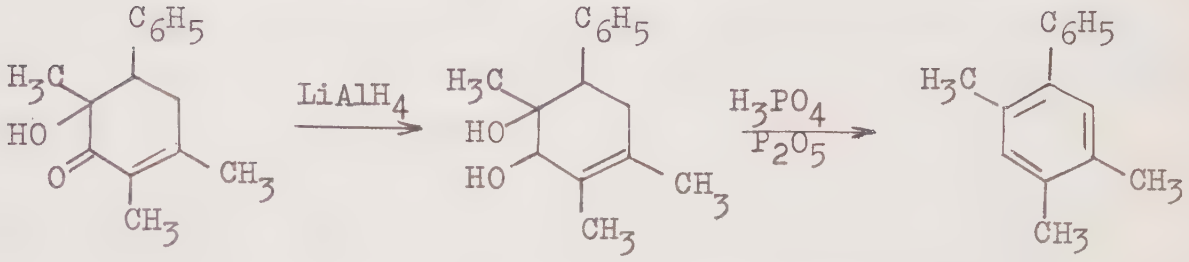
Ester acétique : préparé à partir de 18 g de phénol et 80 g d'anhydride acétique.

Huile jaune clair, très visqueuse; E_4 = 163-4°; n_3^{25} = 1,5596.

Analyse $C_{17}H_{18}O_2$ Calc. % C 80,28 H 7,13
Tr. 80,00 7,44

Ester dinitro-3,5 benzoïque : cristaux bruns F = 72° (fusion pâteuse
Analyse $C_{22}H_{19}O_6N_2$ Calc. % N 7,00 Tr. 7,10

Réduction et déshydratation du produit de condensation



a- Réduction : produit de condensation 35 g
$LiAlH_4$ 6 g
éther anhydre 300 ml

b- Déshydratation: acide phosphorique 60°B 100 ml
P_2O_5 85 g

La réduction s'effectue à la façon habituelle. L'éther est chassé et le résidu (masse vitreuse très dure) déshydraté. Après les traitement habituels, nous recueillons à la distillation la fraction 160-70° sous 20 mm: 14 g. Rendement global 47 %.

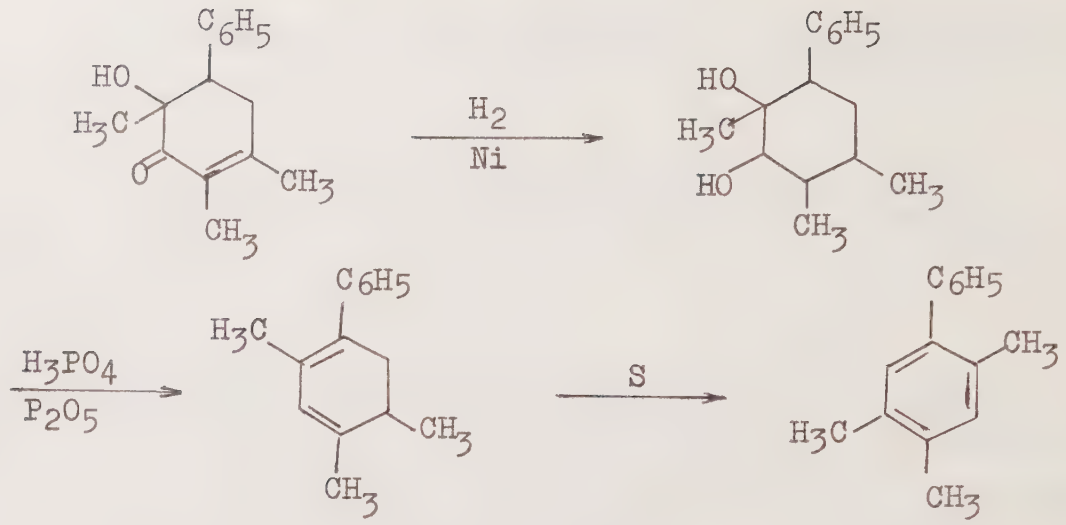
Triméthyl-2,4,5 biphényle $C_{15}H_{16}$

Huile incolore; E_5 = 120-1°; n_D^{25} = 1,5730 ; d_4^{25} = 0,982
RM Calc. 66,65 , obs. 66,43

Analyse $C_{15}H_{16}$ Calc. % C 91,78 H 8,22
Tr. 91,67 8,30

Ce produit n'a pu être oxydé en acide biphényle tricaboxylique.

Remarque : Nous avons essayé de préparer le triméthyl-2,4,5 biphényle par les réactions suivantes :



Le produit d'hydrogénation (pâte très visqueuse E_3= 162-4°) soumis à plusieurs traitements par l'acide polyphosphorique n'a jamais pu être déshydraté complètement.

Conclusion

Nous pouvons dire à la suite de ces résultats, que les additions d'α-cétols sur des cétones α-éthyléniques, étudiées s'effectuent selon le processus suivant:

a/ Condensation avec mise en oeuvre de l'hydrogène situé en position 2.

b/ Cyclodéshydratation avec départ de l'oxygène cétonique de la cétone α-éthylénique.

Ce dernier résultat est conforme à celui obtenu par R. CHAPURLAT et J. DREUX pour les condensations de la méthyléthylcétone sur la méthyl-2 butène-1 one-3 (3) et la benzylidène-acétone (8).

ADDITION NUCLEOPHILE D'α-CETOLS CYCLANIQUES SUR DES CETONES α-ETHYLENIQUES

Nous avons condensé l'α-cyclohexanolone et la méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 sur la méthyl-2 butène-1 one-3, la benzylidène-acétone et l'oxyde de mésityle, puis étudié la structure des produits obtenus.

MATIERES PREMIERES

α-cyclohexanolone:

Nous l'avons préparée par hydrolyse de la bromo-2 et de la chloro-2 cyclohexanone. Nous avons préféré utiliser ce dernier dérivé qui s'obtient avec un meilleur rendement et qui est plus facile à manipuler.

-Chloro-2 cyclohexanone

Nous avons suivi la méthode décrite dans Organic Syntheses (39). La cyclohexanone est halogénée par le chlore en milieu aqueux avec un rendement d'environ 75 %.

-α-cyclohexanolone

Nous l'avons préparée par saponification de la chloro-2 cyclohexanone, par une solution bouillante de carbonate de potassium 2N. Le cétol qui précipite à froid est filtré, lavé et distillé. Rendement 60 %.

Méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4:

Ce cétol a déjà été préparé par KOTZ et STEINHORST (40) qui ont hydrolysé le dérivé chloré ou le dérivé bromé par chauffage

en milieu aqueux. Nous avons utilisé sensiblement le même procédé que pour le cétol précédent

- méthyl-1 chloro-3 cyclohexanone-4

la cétone est chlorée en milieu aqueux avec un rendement de 80-5 %.

- méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4

Le dérivé chloré est hydrolysé comme dans le cas de l'α-cyclohexanolone. Après refroidissement, le cétol est décanté et les eaux mères extraites à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à l'eau salée, séchées sur sulfate de sodium, l'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. Rendement: 60 %.

Le produit fraichement distillé est une huile incolore, d'odeur agréable. Il cristallise assez rapidement et semble posséder les mêmes propriétés que l'α-cyclohexanolone. Nous reviendrons ultérieurement sur ces propriétés.

Méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4

E_{11} = 80° ; F = 87° (en tube scellé) n_D^{25} = 1,4638; d_4^{25} = 1,038 (après 15 minutes); RM calc. 34,13; obs. 34,00.

littérature : KÖTZ et STEINHORST la décrivent comme un liquide très réfringent . E_{14} = 90-2°.

CONDITIONS GENERALES DE LA CONDENSATION

Catalyseur : Nous avons utilisé la potasse méthylique 2N à raison de 25 ml par molécule de cétol. Cette quantité relativement importante est imposée par le caractère acide des cétols cyclaniques (nous reviendrons ultérieurement sur ce point).

Solvant : Nous avons utilisé des cétols fraichement distillés, c'est-à-dire liquides. Devant leur tendance à cristalliser surtout en milieu alcalin, nous avons été amenés à effectuer la réaction

dans l'alcool éthylique à 95° G .L, à raison de 150 ml par molécule de cétol, excepté pour les réactions avec l'oxyde de mésityle que nous avons réalisées à température plus élevée et sans solvant.

Mode opératoire : dans le cas de la condensation de la cyclohexanone sur la méthyl-2 butène-1 one-3, COLONGE, DREUX et KEHLSTADT (6) additionnaient goutte à goutte la cétone éthylénique au mélange cétone-potasse méthylique maintenu à -10°. Cette méthode leur permettait d'isoler le cétol intermédiaire. Nous n'avons pu l'employer en raison de l'acidité des cétols cyclaniques. Nous avons donc utilisé un mode opératoire semblable à celui de la condensation des cétols aliphatiques.

MODE OPERATOIRE GENERAL DE CONDENSATION

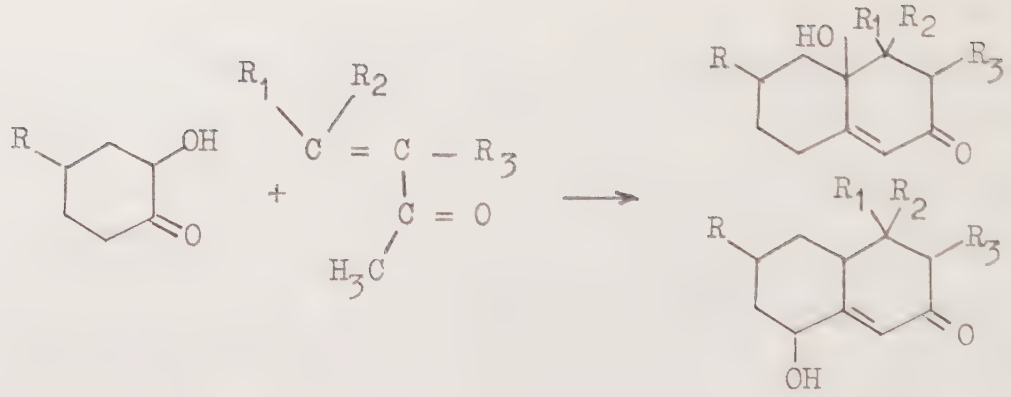
Dans un ballon à 3 tubulures, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant, nous plaçons 1,5 à 2 molécules de cétol fraichement distillé, en solution dans 200 mol d'éthanol, ½ molécule de cétone éthylénique et 50 ml de potasse méthylique 2N. On agite pendant 30 minutes pendant lesquelles la température s'élève d'une quarantaine de degrés. On laisse réagir 3 h puis neutralise à pH 7 par de l'acide chlorhydrique concentré. Après filtration l'alcool est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Ce mode opératoire a été légèrement modifié pour les réactions avec l'oxyde de mésityle.

STRUCTURE DES PRODUITS OBTENUS

Nous l'avons établie dans le cas des additions mettant en oeuvre le méthylbuténone et le benzylidène acétone.

Nous avons deux possibilités lors de la condensation immédiatement suivie de cyclodéshydratation.

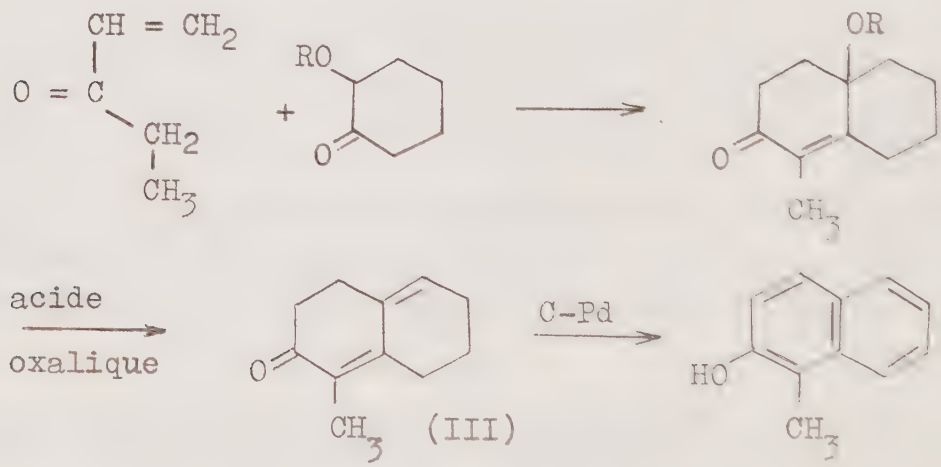


(I)

(II)

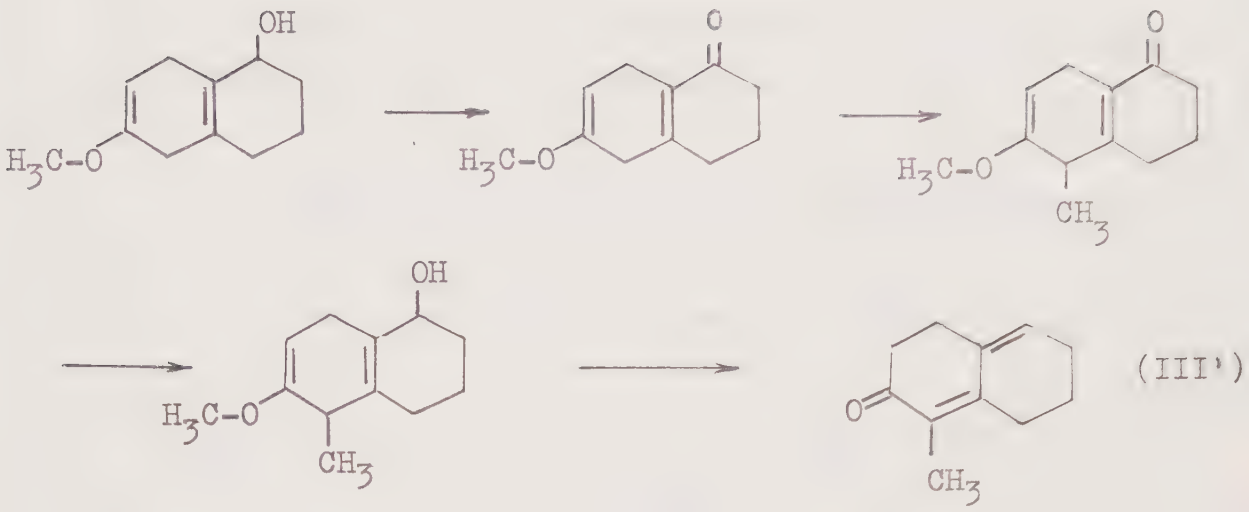
$R = H$ ou $R = CH_3$ $\begin{cases} R_1 = R_2 = H \\ R_3 = CH_3 \end{cases}$ ou $\begin{cases} R_1 = R_3 = H \\ R_2 = C_6H_5 \end{cases}$ ou $\begin{cases} R_1 = R_2 = CH_3 \\ R_3 = H \end{cases}$

SZMUSZKOVICZ et BORN (14) ont condensé l'éthylvinyl cétone sur l'α-cyclohexanolone et l'acétoxy-2 cyclohexanone, et établi la structure des produits obtenus par les réactions suivantes :



Ils ont utilisé l'iodure de méthyldiéthylamino-1 pentanone-3 (I, $(C_2H_5)_2\ CH_3N - CH_2-CH_2-CO-C_2H_5$) comme source d'éthylvinyl cétone selon le procédé de CORNFORTH et ROBINSON (42).

Le produit (III) a été synthétisé de façon certaine par BIRCH, QUARTEY et SMITH (43) à partir du méthoxy-6 tétralol-1 , par oxydation, méthylation et réduction par $LiAlH_4$



SZMUSZKOVICZ et BORN ont établi l'identité des produits (III) et (III') par :

l'étude des spectres ultra-violet,
le point de fusion mélangé,
les propriétés cristallographiques,
les diagrammes X des dinitro-phénylhydrazones.

En conséquence, et compte-tenu des résultats obtenus en série aliphatique, nous avons proposé la structure (I) pour nos produits de condensation, cette structure ayant été étayée, pour chaque réaction, par l'obtention de composés connus.

A. CONDENSATION DE L'α-CYCLOHEXANOLONE SUR LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3

Cette addition s'effectue avec un rendement de 65 %

(I)

STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION

La structure proposée (I) a été étayée par les réactions suivantes:

1- présence d'une fonction alcool tertiaire

a) déshydratation facile du produit (I) par chauffage en milieu acide (solution d'acide oxalique, ou acide phosphorique concentré).

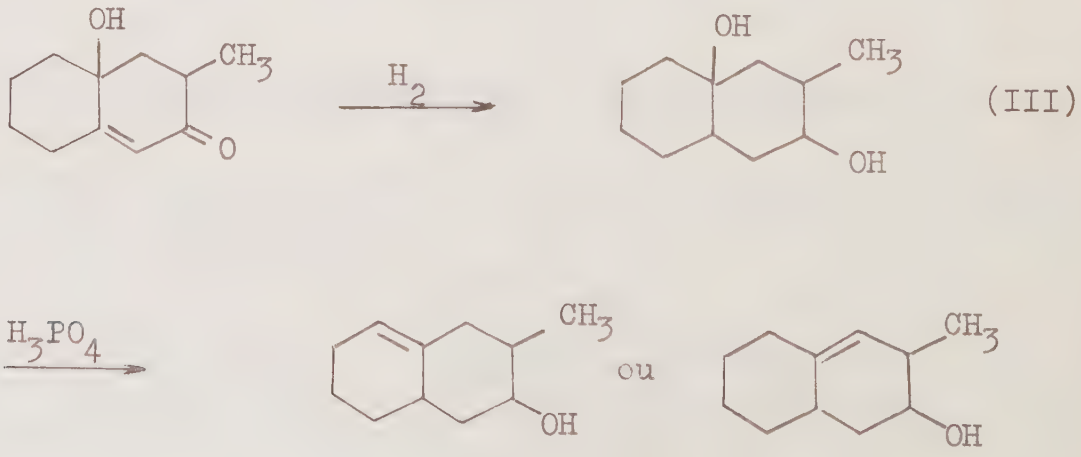
(II)

Nous avons attribué la formule (II) au composé de déshydratation par analogie avec les résultats de SZMUSZKOVICZ et BORN (14).

Sur le même noyau, une fonction alcool secondaire n'est déshydratée complètement que par l'acide polyphosphorique.

b) déshydratation partielle du composé obtenu par hydrogénation totale du produit (I).

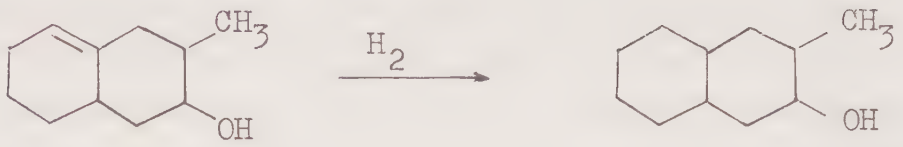
Seule la fonction alcool tertiaire est touchée par une déshydratation ménagée.



(III)

(IV)

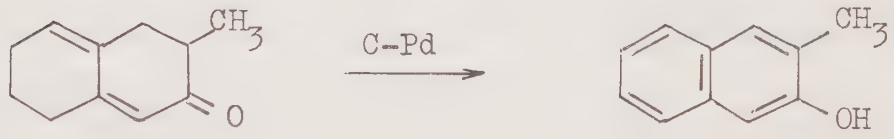
La structure du produit (IV) a été établie par hydrogénation le composé obtenu étant connu (5)



Elle a été confirmée par la spectrographie infra-rouge et le micro-dosage de l'hydrogène acide d'après ZEREWITINOFF.

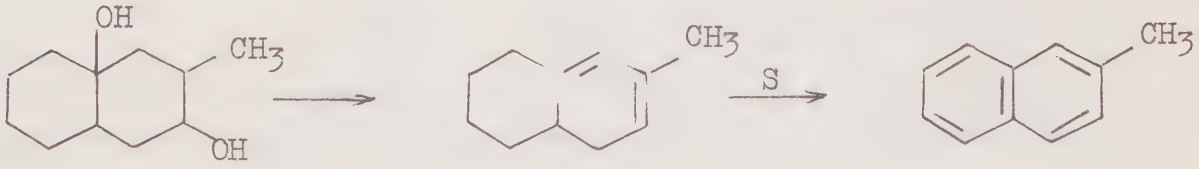
2- Structure naphtalénique du produit (I)

a) déshydrogénation du produit (II) sur carbone palladié (14)

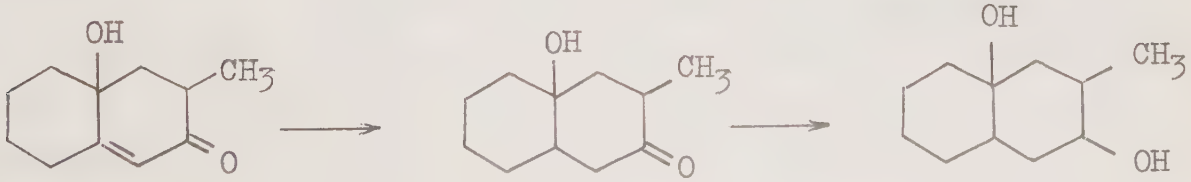


Le naphtol obtenu a été identifié.

b) déshydratation totale du glycol (III) et déshydrogénation de l'hydrocarbure obtenu: nous avons ainsi préparé le β-méthylnaphtalène caractérisé par son picrate.



Remarque : nous avons essayé d'effectuer une hydrogénation progressive du produit (I)



(I) (I') (III)

Il semble, qu'en arrêtant l'hydrogénation sur nickel Raney après l'absorption de la quantité d'hydrogène théorique pour une seule fonction, nous ayons obtenu un mélange des composés (I') et (III), cette constatation étant basée sur le mauvais rendement en semicarbazone du produit d'hydrogénation partielle et sur le mauvais rendement observé dans l'action de l'iodure de méthyl magnésium sur le même composé.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de condensation

En suivant le mode opératoire général à partir de 42 g de méthylbuténone (0,5 mole), 204 g d'α-cyclohexanolone (1,8 moles) en solution dans 250 ml d'éthanol, et 50 ml de potasse méthylique 2N, nous avons constaté une élévation de température de 25 à 57°. Nous avons recueilli à la distillation :

a/ sous 15 mm	< 95°	137 g	α-cyclohexanolone
b/ sous 0,1 mm	< 138°	3 g	
	138-150°	60 g	produit(I) Rdt 66 %
	150-200°	11 g	

Méthyl-2 Δ^{4-10} octalol-9 one-3 $C_{11}H_{16}O_2$

cristaux blancs F = 90° (éther de pétrole + éthanol) E_1 = 135° (à la 2ème distillation, varie de façon sensible avec l'importance du résidu)

Analyse $C_{11}H_{16}O_2$ Calc. % C 73,33 H 8,95
Tr. 73,30 8,83

Semicarbazone : F = 214° (en tube scellé)

Analyse $C_{12}H_{19}O_2N_3$ Calc. % N 17,71 Tr. 17,77

Déshydratation de la méthyl-2 Δ^{4-10} octalol-9 one-3

Le mélange de 20 g de produit de condensation et 40 ml d'acide phosphorique 60°B est chauffé pendant 1 h au bain-marie bouillant et sous agitation. Après les traitements habituels, nous recueillons à la distillation :

sous 2 mm	< 110°	1,5 g
	114-124°	9,5 g
	124-130°	3 g

Les 2 dernières fractions cristallisent en donnant un composé unique.

Méthyl-2 Δ^{8-9} Δ^{4-10} hexalone-3 $C_{11}H_{14}O$

cristaux blancs F = 87° (éther de pétrole) E_2 = 114-6°

Analyse $C_{11}H_{14}O$ Calc. % C 81,44 H 8,70

Tr. 81,63 8,58

Déshydrogénation de la méthyl-2 Δ^{8-9} Δ^{4-10} hexalone-3

Elle a été réalisée à partir de 2,5 g de cétone éthylénique, en solution dans 30 ml de paracymène, en présence de 1 g de carbone palladié, selon le mode opératoire de SZMUSZKOVICZ et BORN (14). Le mélange des réactifs est chauffé à reflux pendant 2h30, puis filtré. Le solvant est chassé sous pression réduite. Lorsque la moitié du paracymène a été éliminée, le naphtol cristallise. Il est filtré et

lavé à l'éther de pétrole: 1,7 g de produit brut. Rendement 68 %.

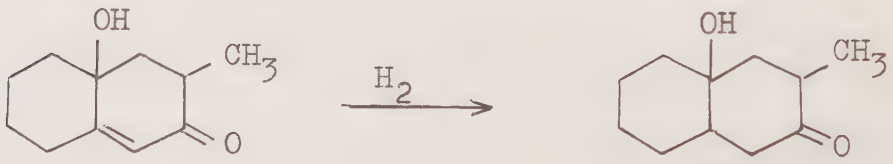
Méthyl-3 naphtol-2 $C_{11}H_{10}O$

Paillettes F = 161°(éther de pétrole); en accord avec la littérature (44).

Analyse $C_{11}H_{10}O$ Calc. % C 83,51 H 6,37
Tr. 82,72 6,41

Réduction de la méthyl-2 Δ^{4-10} octalol-9 one-3

a) Hydrogénation de la liaison éthylénique



Nous l'avons effectuée à partir de 60 g de produit de condensation, en solution dans 200ml d'éthanol et en présence de 10 g de nickel Raney. L'opération est arrêtée lorsque 7,3 l d'hydrogène ont été absorbés (quantité théorique 7,47 l).

A la distillation sous 1 mm, nous recueillons 47 g de produit entre 132 et 135°.

Méthyl-2 décalol-9 one-3 $C_{11}H_{18}O_2$

Liquide très visqueux vraisemblablement en surfusion du fait de l'existence possible d'isomères ; E_1 = 132°.

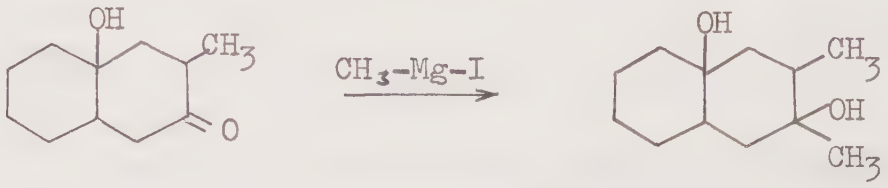
Analyse $C_{11}H_{18}O_2$ (sur une fraction de tête)
Calc. % C 72,49 H 9,96
Tr. 72,33 10,00

Semicarbazone : se forme avec un mauvais rendement; F = 208-9° (en tube scellé)

Analyse $C_{12}H_{21}O_2N_3$ Calc. % C 60,22 H 8,85 N 17,56
Tr. 60,16 8,82 17,57

Il semble que nous n'ayons pas obtenu un composé pur mais un mélange de 2 produits d'hydrogénation, cette supposition s'appuyant sur les mauvais rendements de la semicarbazone et de la réaction suivante.

b) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthyl-2 décalol-9 one-3



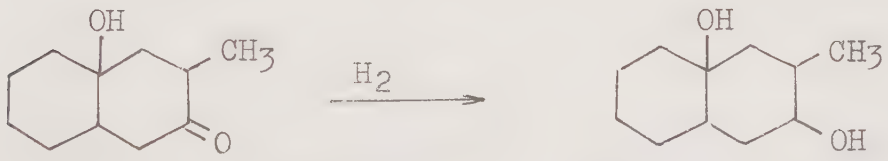
Suivant un mode opératoire classique à partir de 50 g d'iodure de méthyle, 8,5 g de magnésium, 26 g de cétone et 200 ml d'éther anhydre, nous obtenons après élimination de l'éther, un résidu huileux qui cristallise très partiellement. Nous avons ainsi isolé 0,450 g de cristaux dont l'analyse correspond au glycol attendu (la même proportion a été retrouvée lors de deux autres essais). Nous n'avons pu isoler de produit pur dans le résidu.

Diméthyl-2,3 dihydroxy-3,9 décaline $C_{12}H_{22}O_2$

Aiguilles F = 192° (éthanol + éther de pétrole)

Analyse : $C_{12}H_{22}O_2$ Calc. % C 72,68 H 11,18
Tr. 72,64 11,05

c) Hydrogénation de la fonction cétone



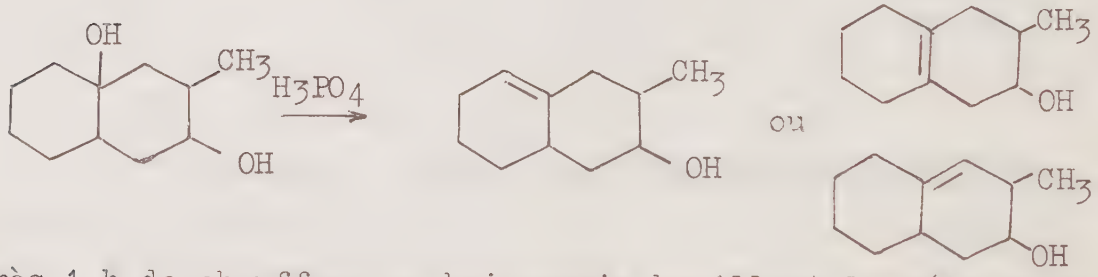
47 g de produit de l'hydrogénation précédente dans 250 ml d'alcool sont hydrogénés en présence de nickel Raney (3fois 10 g). L'opération est très lente et n'est pas accélérée de façon sensible par un léger chauffage. Après 40 h et 2 changements de catalyseur 4,6 l d'hydrogène ont été absorbés (théorie 5,78 l). Après filtrati l'alcool est chassé; le résidu est une masse vitreuse qui cristallis partiellement (possibilité d'existence d'isomères). Nous l'avons dis tillé très difficilement du fait de sa viscosité: sous 1 mmm 126-8° 35,5 g . Rendement 75 %. Cristallise par agitation dans l'éther de pétrole.

Méthyl-2 dihydroxy-3,9 décaline $C_{11}H_{20}O_2$

Aiguilles F = 178-9° (éthanol + éther de pétrole) E_1 = 126-8°

Analyse $C_{11}H_{20}O_2$ Calc. % C 71,69 H 10,94
Tr. 71,57 10,84

Déshydratation ménagée de la méthyl-2 dihydroxy-3,9 décali



Après 1 h de chauffage au bain-marie bouillant le mélange de 30 g de glycol et de 50 ml d'acide phosphorique 60°B est traité à la façon habituelle. Nous recueillons à la distillation :

sous 1 mm < 90° 2,5 g
91-2° 17,5 g alcool attendu.
résidu 5 g.

Méthyl-2, Δ^{8-9}(ou Δ^{1-9}) octalol-3 $C_{11}H_{18}O$

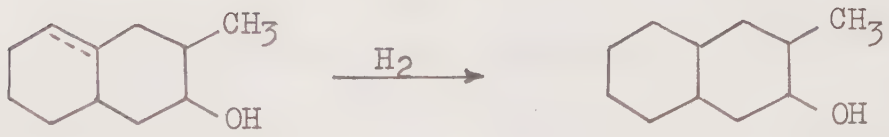
Huile incolore, odeur mentholée; E_1 = 91°; n_D^{25} = 1,5110; d_4^{25} = 1,006

RM calc. 49,65 ; obs. 49,51

Analyse $C_{11}H_{18}O$ Calc. % C 79,46 H 10,92
Tr. 79,78 10,79

Microdosage de l'hydrogène actif d'après ZEREWITINOFF : résultats compris entre 0,9 et 1 pour le nombre de fonctions alcool.

Hydrogénation du méthyl-2 Δ^{8-9}(ou Δ^{1-9}) octalol-3



L'hydrogénation de 6 g d'alcool éthylénique, commencée sur nickel Raney est terminée sur carbone palladié; absorption de 0,7 l d'hydrogène pour 0,85 l en théorie. Nous retenons à la distillation la fraction 132-6° sous 22 mm.

Méthyl-2 décalol-3 $C_{11}H_{20}O$

Huile incolore E_{22} = 132-6° ; n_D^{25} = 1,4942 ; d_4^{25} = 0,978;

RM calc. 50,12, obs. 50,07. En accord avec la littérature (5).

Ester phtalique : préparé à partir de 1,2 g d'alcool selon le mode opératoire classique (45); F = 164° ; littérature F = 165° (5)

Analyse $C_{19}H_{24}O_2$ Calc. % C 72,12 H 7,65
Tr. 72,04 7,74

Déshydratation du méthyl-2, Δ^{1-9} octalol-3

10 g d'alcool sont chauffés pendant 3 h avec 30 ml d'acide phosphorique 60°B, entre 120 et 150°. Après les traitements habituels nous recueillons 5 g de produit entre 90 et 95° sous 13,5 mm que nous considérons comme une β-méthylhexaline.

Déshydrogénation de la β-méthylhexaline

Le mélange de 5 g d'hexaline et 3,2 g de soufre est chauffé pendant 4 h à 180-200° (fin à 220°) puis distillé (46).

Nous recueillons 2 g de produit entre 110 et 115° sous 16,5 mm. Cette fraction qui cristallise est constituée par du β-méthylnaphtalène caractérisé par son picrate.

Picrate du méthyl-2 naphtalène

F = 114-5° (en tube scellé) ; littérature (47) 115-6°

Analyse	$C_{11}H_{13}N_3O_7$		C	H	N
		Calc. %	54,99	3,53	11,32
		Tr.	55,04	3,55	11,15

B. CONDENSATION DE L'α-CYCLOHEXANOLONE SUR LA BENZYLIDENE-ACETONE

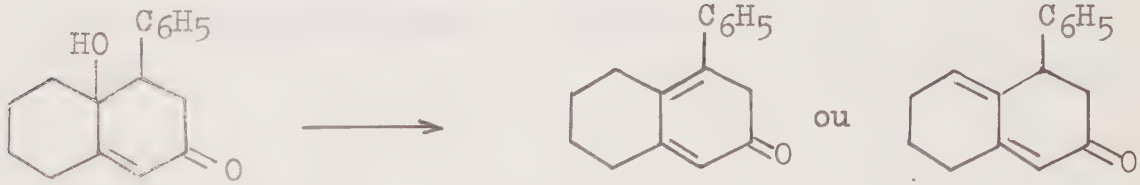
Elle s'effectue avec un rendement de 50 % .

(I)

STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION

La structure(I)proposée a été confirmée par les réactions suivantes:

- déshydratation en milieu acide

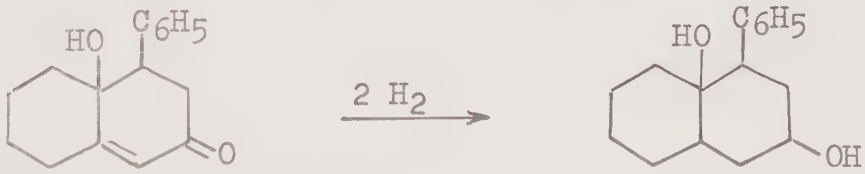


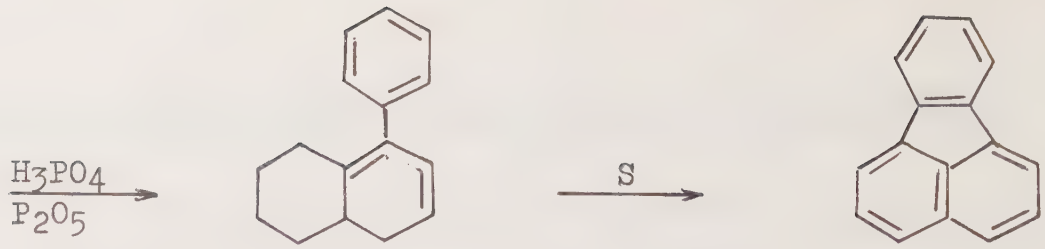
(II) (III)

Nous avons attribué la formule (III) au composé obtenu car il donne une oxime alors que le produit (II) devrait s'isomériser en phénol. Nous n'avons pu obtenir le naphtol correspondant par déshydrogénation.

- hydrogénation, déshydratation et déshydrogénation :

Ces 3 opérations successives ont conduit au fluoranthrène

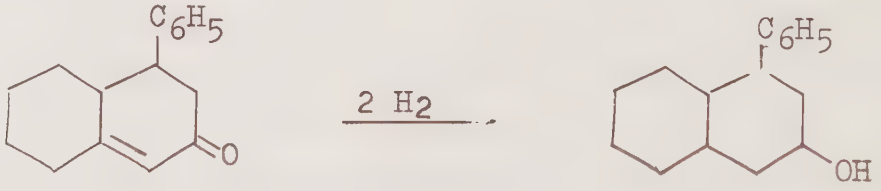


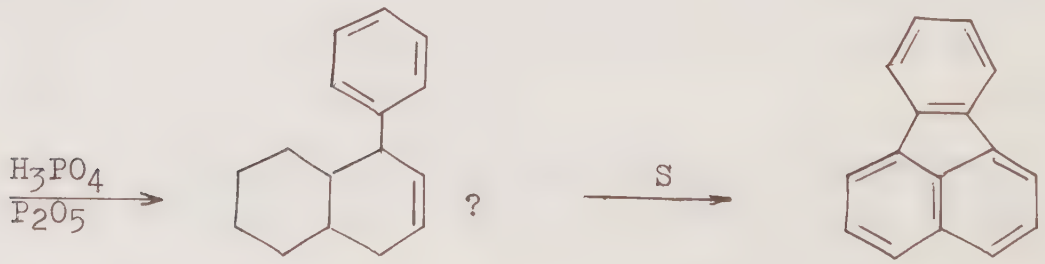


Cet hydrocarbure a été identifié par :

- l'analyse élémentaire et son point de fusion,
- des mesures de masse moléculaire,
- la formation d'un picrate,
- la spectrographie I.R. : le spectre a été publié par CANNON et SUTHERLAND (37).

Son obtention peut être considérée comme normale étant donné qu'il peut être préparé par déshydrogénation de l'α-phényl-naphtalène. Nous avons également obtenu le fluoranthrène dans des conditions analogues à partir du produit de condensation cyclohexa-none-benzylidèneacétone.





PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de condensation

Lorsqu'on additionne 50 ml de potasse alcoolique 2N à la solution de 200 g d'α-cyclohexanolone (1,75 moles) et de 75 g de benzylidèneacétone (0,51 mole) dans 250 ml d'éthanol, la température s'élève de 25 à 60°. Nous recueillons à la distillation :

a/ sous 15 mm	< 100°	121 g	(α-cyclohexanolone)
b/ sous 0,0 mm	190-8	63 g	Rdt 50 %
	> 198°	3 g	
	résidu	54 g	(matière plastique marron)

On a toujours intérêt à distiller le produit brut, la recristallisation étant très difficile.

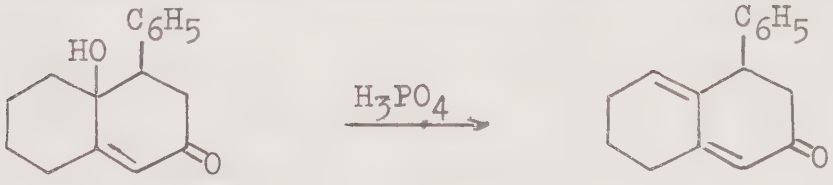
Phényl-1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3 $C_{16}H_{18}O_2$

cristaux blanc; F = 153° (éthanol + éther de pétrole); $E_{0,5}$=195-200°

Analyse $C_{16}H_{18}O_2$ Calc. % C 79,31 H 7,49
Tr. 79,17 7,48

Oxime : cristaux blancs ; F = 214-6° (tube scellé)
Analyse $C_{16}H_{19}O_2N$ Calc.% N 5,44 Tr. 5,58

Déshydratation de la phényl-1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3



Suivant le mode opératoire habituel à partir de 6 g de produit de condensation et 20 ml d'acide phosphorique 60°B, nous obtenons une pâte jaunâtre qui est recristallisée dans l'éther de pétrole :

poids 3,25 g.

Phényl-1 Δ^{8-9} Δ^{4-10} hexalone-3 $C_{16}H_{16}O$

cristaux blancs; F = 97° (éther de pétrole)

Analyse	$C_{16}H_{16}O$	Calc. %	C	85,68	H	7,19
		Tr.		85,46		7,11

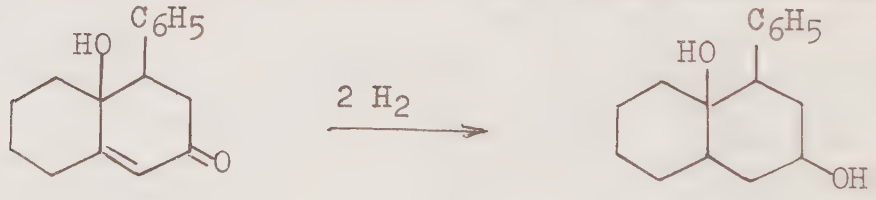
Oxime : cristaux blancs F = 153-4°

Analyse $C_{16}H_{17}O\,N$ Calc. % N 5,85 ; Tr. 5,92

Essais de déshydrogénation de la phényl-1 hexalone-3

Nous avons effectué sans succès 2 essais de déshydrogénation surC palladié dans les conditions déjà décrites (14), avec des temps de chauffage différents (2h30 et 4h).

Hydrogénation de la phényl-1 Δ^{4-10} octalol-4 one-3



62 g de cétol éthylénique en solution dans 250 ml d'éthanol sont hydrogénés en présence de nickel Raney (2 fois 10 g).

Après 2h30 de réaction, 7,7 l d'hydrogène ont été absorbés et l'absorption devient à peu près nulle. On change alors le catalyseur puis on chauffe légèrement. On absorbe 2,3 l en 6 h, soit un total de 10 l d'hydrogène (théorie 11,4 l).

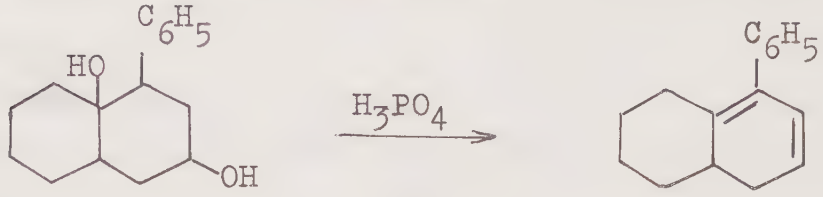
Nous retenons à la distillation la fraction 166-75° sous 3 mm : 31 g. Grosses pertes du fait de la grande viscosité du produit La recristallisation est très difficile du fait de la possibilité d'existence de plusieurs isomères.

Phényl-1 dihydroxy-3,9 décaline $C_{16}H_{22}O_2$

Cristaux blancs ; F = 163-5° (variable avec les échantillons)

Analyse $C_{16}H_{22}O_2$					
	Calc. %	C	78,01	H	9,00
	Tr.		77,85		8,92

Déshydratation de la phényl-1 dihydroxy-3,9 décaline



Le mélange de 30 g de glycol et de 100 ml d'acide phosphorique 60°B est chauffé au bain d'huile, sous agitation, jusqu'à homogénéité. On laisse refroidir jusqu'à 80° et on ajoute 20 g d'anhydride phosphorique puis agite pendant 2 h.

Terminer par un chauffage de 1 h au bain-marie bouillant.

Après les traitements habituels on recueille à la distillation :

sous 4 mm < 135° 1,5 g

135-40° 17 g. Rendement 68 %

Cette dernière fraction est rectifiée sous 3,5 mm.

Phényl-1 Δ^{2-3} Δ^{1-9} hexaline $C_{16}H_{18}$

Huile incolore ; $E_{3,5}$ = 131-2° ; n_D^{25} = 1,5742 ; d_4^{25} = 1,028;

RM Calc. 67,70 ; obs. 67,57

Analyse $C_{16}H_{18}$					
	Calc. %	C	91,37	H	8,63
	Tr.		91,24		8,90

Déshydrogénation de l'hexaline

13 g d'hexaline et 7 g de soufre sont chauffés pendant 3 h entre 190 et 200° (fin à 220°). Un entrainement à la vapeur d'eau sur la masse réactionnelle, en présence de 5 ml de soude concentrée, montre qu'elle ne contient pas de produit entrainable, donc pas d'α-phénylnaphtalène. Le résidu est alors séché, puis distillé sous 3 mm:

< 150°	3 g	
150-80°	4 g	(cristallise)

Après 2 recristallisations dans l'éther de pétrole en présence de charbon végétal, nous obtenons des aiguilles jaune clair fondant à 107°, sur lesquelles nous avons effectué les essais suivants:

- purification par chromatographie sur alumine : à partir de 0,5 g de produit dans 20 ml d'éther de pétrole, nous obtenons des aiguilles incolores, F = 110° (corrigé); en accord avec la littérature (48) pour le fluoranthrène.

- mesure de masse moléculaire : par cryoscopie dans le benzène $199 < M < 208$, alors que pour le fluoranthrène M = 202 .

- picrate : F = 184-5° (corrigé), en accord avec la littérature pour le fluoranthrène (49).

- spectre I.R. (page 101) correspond à celui du fluoranthrène publié par CANNON et SUTHERLAND (37)

Analyse	$C_{16}H_{10}$	Calc. %	95,02	H	4,98
		Tr.	95,26		4,78

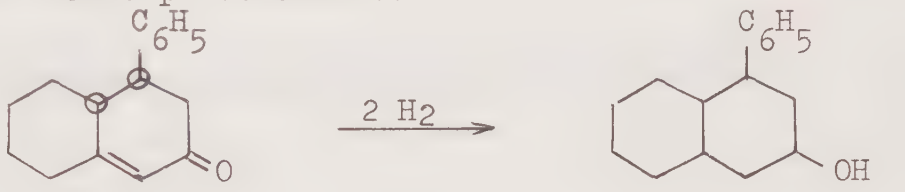
Nous avons donc bien obtenu du fluoranthrène à partir de l'α-phénylhexaline.

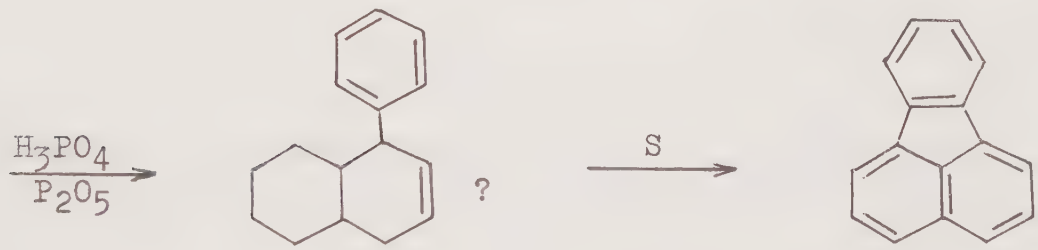
Nous avons effectué la même série de réactions à partir de la cyclohexanone afin de voir s'il était possible d'obtenir également cet hydrocarbure.

B'. CONDENSATION DE LA CYCLOHEXANONE SUR LA BENZYLIDENE-ACETONE

Nous avons effectué cette réaction dans les conditions décrites pour les α-cétols. Elle avait déjà été réalisée par RAPSON et ROBINSON (9), à froid et en présence d'amidure de sodium avec un rendement de 43 %. Nous avons obtenu avec un rendement de 33 % un produit dont les constantes diffèrent sensiblement de celles indiquées par ces auteurs :

$E_{2,5}$ = 153°, F = 72° contre E_1 = 175-85°et F = 91-2° pour RAPSON et ROBINSON. Il s'agit probablement de 2 isomères cyclaniques, ce phénomène étant dû aux substituants des carbones 1 et 9. Nous avons effectué les réactions habituelles et sommes parvenus au fluoranthrène, caractérisé comme précédemment.





Réaction de condensation

45 g de benzylidène acétone sont dissous dans 100 g de cyclohexanone et l'on additionne 10 ml de potasse méthylique 2N. La température

passe de 24 à 81°. On recueille à la distillation :

a/ sous 14 mm < 60° 71 g (cyclohexanone)
b/ sous 4 mm 165-75° 25 g Rendement 33%

Cette fraction rectifiée sous 2,5 mm passe en palier à 153°.

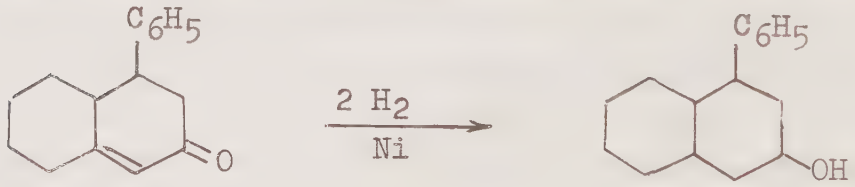
Phényl-1 Δ^{4-10} octalone-3 $C_{16}H_{18}O$

Cristaux blancs F = 72° (éthanol + éther de pétrole); $E_{2,5}$ = 153°

Analyse $C_{16}H_{18}O$ Calc. % C 84,91 H 8,02
Tr. 84,83 8,03

Oxime : cristaux blancs, F = 179-80° (éthanol)
Analyse $C_{16}H_{19}ON$ Calc. % N 5,80 ; Tr. 5,82

Hydrogénation de la phényl-1 Δ^{4-10} octalone-3



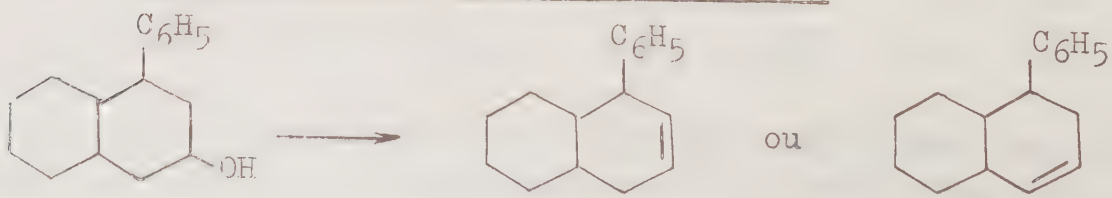
A partir de 45 g de phényl octalone, nous obtenons 38 g de phényl décalol distillant entre 160 et 164° sous 3 mm. Rendement 84 %.

Phényl-1 décalol-3 $C_{16}H_{22}O$

Cristaux blancs F = 96° (éther de pétrole) E_3 = 161°

Analyse $C_{16}H_{22}O_2$ Calc. % C 83,43 H 9,63
Tr. 83,61 9,40

Déshydratation du phényl-1 décalol-3



On utilise le procédé habituel à partir de 55 g de décalol, 150 ml d'acide phosphorique et 60 g d'anhydride phosphorique. Nous recueillons à la distillation :

sous 3,5 mm	< 117°	1 g	
	117-125°	21 g	(octaline)
	> 125°	(produit incomplètement déshydraté)	

Phényl-1 Δ^{2-3}(ou Δ^{3-4}) octaline $C_{16}H_{20}$

Huile incolore ; $E_{3,5}$ = 117-9° ; n_D^{25} = 1,5615 ; d_4^{25} = 1,012

RM calc. 68,08 ; obs. 67,87

Analyse $C_{16}H_{20}$ Calc. % C 90,50 H 9,50

Tr 90,58 9,44

Déshydrogénation de la phényl octaline

A partir de 15 g d'hydrocarbure et de 8 g de soufre nous obtenons 5 g de fluoranthrène (F = 110°) identique au produit obtenu à partir de l'α-cyclohexanolone.

C. CONDENSATION DE L'α-CYCLOHEXANOLONE SUR L'OXYDE DE MESITYLE

Elle s'effectue avec un rendement d'environ 45 %. L'élévation de température provoquée par l'addition de potasse étant nettement moins importante que lors des réactions précédentes, nous avons chauffé les réactifs à reflux pendant 30 minutes.

(I)

En fonction des résultats déjà obtenus nous avons attribué la formule(I)au produit de condensation. La présence du radical gem -diméthyle ne nous a pas permis d'effectuer sur ce produit les mêmes réactions que dans les séries précédentes.

1- Essais de déshydratation

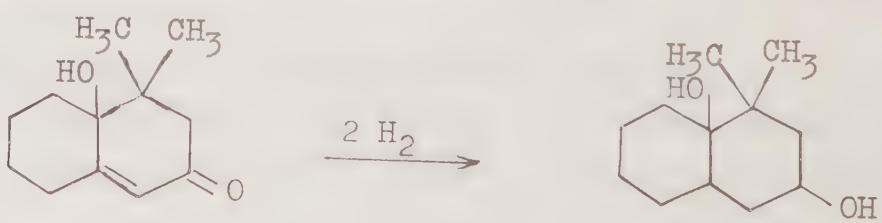
(II)

- 2 h de chauffage à reflux sur acide oxalique n'altèrent pas le produit(I).

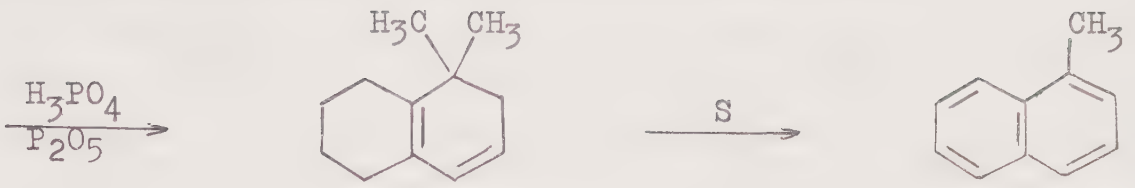
- chauffage au bain-marie bouillant en présence d'acide phosphorique; plusieurs essais avec des temps de chauffage différents ont fourni une fraction de tête composée en grande partie du produit(I) et un résidu très important. Il semble donc que le produit de déshydratation(II)s'altère dès sa formation en milieu acide.

2- Essai d'hydrogénation

Nous l'avons effectué dans le but de préparer les produits suivants:



(I) (III)



Le produit(III)n'a pu être déshydraté complètement par l'acide polyphosphorique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Condensation :

160 g d'α-cyclohexanolone prise en masse et 45 g d'oxyde de mésityle sont chauffés au bain-marie jusqu'à homogénéité. Après refroidissement vers 60°, 35 ml de potasse méthylique 2N sont additionnés et le mélange est chauffé à reflux pendant 30 minutes puis abandonné 3 h et neutralisé.

A la distillation sous 12 mm nous avons retenu la fraction 127-134° : 42 g (après 2 distillations), soit un rendement de 46 %.

Plusieurs distillations sont nécessaires pour obtenir un produit exempt d'α-cyclohexanolone.

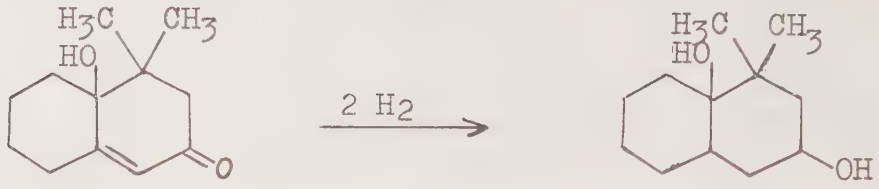
Diméthyl-1,1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3 $C_{12}H_{18}O_2$

Liquide incolore, odeur agréable : E_{15} = 131°; n_D^{25}= 1,4980; d_4^{25}= 1,002; RM calc. 54,75; obs.56,88

Analyse $C_{12}H_{18}O_2$					
	Calc. %	C	74,19	H	9,34
	Tr.		74,29		9,13

Nous n'avons pu obtenir de semicarbazone.

Hydrogénation de la diméthyl-1,1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3



A partir de 16 g de produit nous obtenons à la distillation sous 6 mm à 120-5° : 12 g.

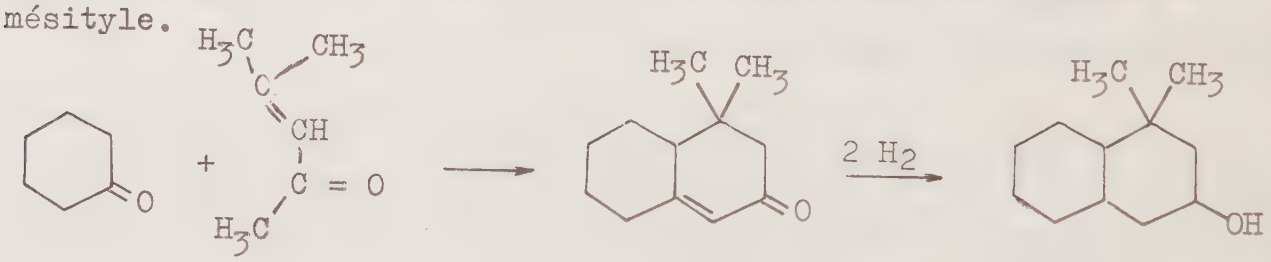
Diméthyl-1,1 dihydroxy-3,9 décaline $C_{12}H_{22}O_2$

Huile incolore; E_6 = 122-3°

Analyse	$C_{12}H_{22}O_2$	Calc. % C	72,68	H	11,18
		Tr.	73,04		11,09

Remarque:

Nous avons essayé d'obtenir l'α-méthyl-naphtalène à partir du produit de condensation de la cyclohexanolone sur l'oxyde de mésityle.



La condensation s'effectue avec un rendement de 20 à 25 % en donnant la diméthyl-1,1 Δ^{4-10} octalone-3 qui a pu être hydrogénée en diméthyl-1,1 décalol-3. Ce dernier composé a été déshydraté avec un très mauvais rendement et le produit de déshydratation n'a pu être déshydrogén

Diméthyl-1,1 Δ^{4-10} octalone-3 $C_{12}H_{18}O$

Liquide odorant, légèrement coloré en jaune ; E_4 = 93°; n_D^{25} = 1,5060 ; d_4^{25} = 0,961 ; RM calc. 53,22; obs. 52,83.

Analyse	$C_{12}H_{18}O$	Calc. % C	80,85	H	10,18
		Tr.	80,65		10,02

Diméthyl-1,1 décalol-3 $C_{12}H_{22}O$

Huile incolore, très odorante; E_{15} = 142-3° (fraction intermédiaire, pas de palier); n_D^{25} = 1,5020 ; d_4^{25} = 0,933;
RM calc. 55,29 ; obs. 54,18

Analyse $C_{12}H_{22}O$			
Calc. % C	79,06	H	12,16
Tr.	79,16		11,67

D. CONDENSATION DE LA METHYL-1 CYCLOHEXANOL-3 ONE-4 SUR LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3

Elle s'effectue avec un rendement de 50 %

STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION

Nous lui avons attribué la formule(I)confirmée par les réactions suivantes.

- déshydratation par l'acide phosphorique

- déshydrogénation sur carbone palladié du produit obtenu, nous conduisant au diméthyl-3,6 naphtol-2, déjà décrit (50)(51).

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de condensation

Elle a été effectuée à la façon habituelle à partir de 82 g d'α-cétol (0,64 mole) dans 100 ml d'éthanol, 17,5 g de méthylbuténone (0,21 mole) et 20 ml de potasse méthylique 2 N. La température s'élève de 25 à 50°. Nous recueillons à la distillation :

a/ sous 19 mm $< 100°$ (α-cétol)
b/ sous 3 mm 143-53° 17 g. Rendement: environ 50 %
$> 155°$ 3 g.

Diméthyl-2,7 Δ^{4-10} octalol-9 one-3 $C_{12}H_{18}O_2$

Huile incolore (après plusieurs distillations); E_3 = 142-4°; n_D^{25}=1,514

Analyse $C_{12}H_{18}O_2$ Calc. % C 74,19 H 9,34
Tr 73,97 9,32

La semicarbazone ne s'est pas formée.

Déshydratation de la diméthyl-2,7 Δ^{4-10} octalol-9 one-3

On chauffe pendant 1h30 au bain-marie bouillant, 15 g de diméthyl octalolone et 40 ml d'acide phosphorique. Après les traitements habituels, le résidu est distillé sous 3 mm :

$< 128°$ 1 g
129-138° 7 g

Diméthyl-2,7 Δ^{8-9} Δ^{4-10} hexalone-3 $C_{12}H_{16}O$

Huile incolore ; E_3 = 133-5°; n_D^{25} = 1,5842

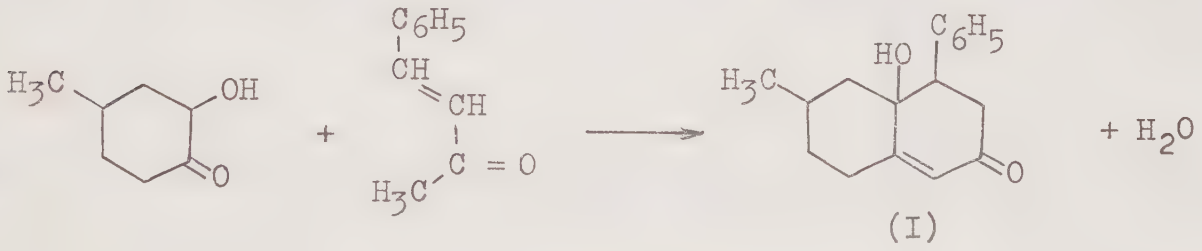
Analyse	Calc. %	C	81,77	H	9,15
	Tr.		81,55		9,20

Déshydrogénation de la diméthyl-2,7 Δ^{8-9} Δ^{4-10}hexalone-3

Elle s'effectue suivant le mode opératoire déjà décrit (14) à partir de 3 g de diméthylhexalone, 1 g de charbon palladié et 20 ml de paracymène. Nous avons obtenu 2 g de cristaux, fondant après 4 recristallisations dans le toluène à 171-2°, en accord avec la littérature pour le diméthyl-3,6 naphtol-1 (50)(51).

E. CONDENSATION DE LA METHYL-1 CYCLOHEXANOL-3 ONE-4 SUR LA BENZYLIDENE-ACETONE

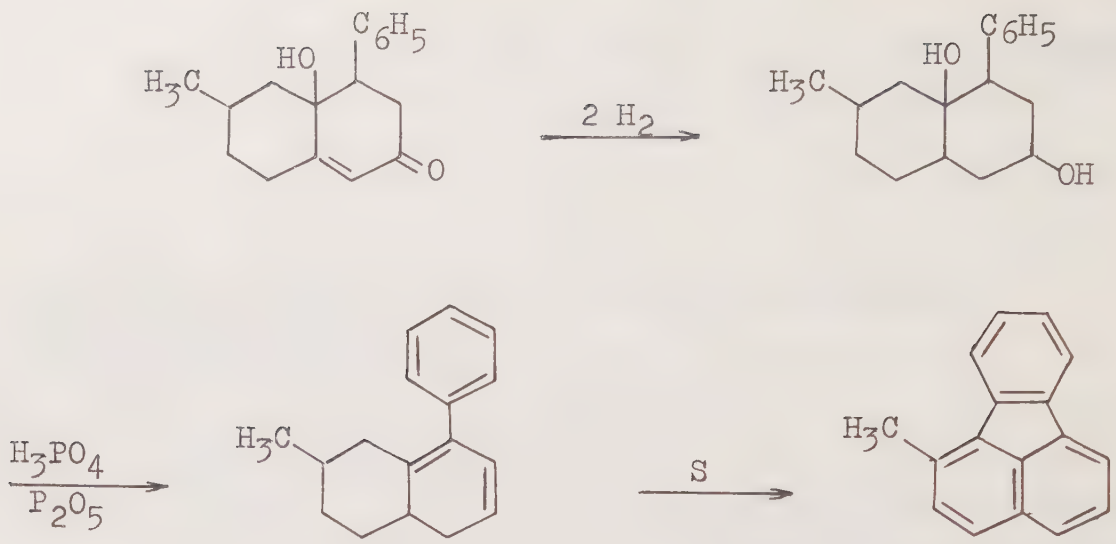
Elle s'effectue avec un rendement assez variable: 55-65 %, à cause des difficultés que l'on rencontre pour isoler le produit de la réaction :



(I)

STRUCTURE DU PRODUIT DE CONDENSATION

La structure (I) a été confirmée par les réactions habituelles qui nous ont conduit au méthyl-2 fluoranthrène



PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de condensation:

Nous l'avons effectuée à partir de 145 g d'α-cétol et 50 g de benzylidèneacétone en solution dans 150 ml d'alcool méthylique, en présence de 25 ml de potasse méthylique 2N. L'effet thermique étant peu important, le mélange réactionnel est porté à 40° avant l'addition du catalyseur. La température s'élève alors jusqu'à 70°. Nous recueillons à la distillation :

a/ sous 20 mm < 100° 87 g (α-cétol)

b/ sous 4 mm 200-220° 56 g ; masse vitreuse jaune clair cristallisant lentement. Rendement 64 %.

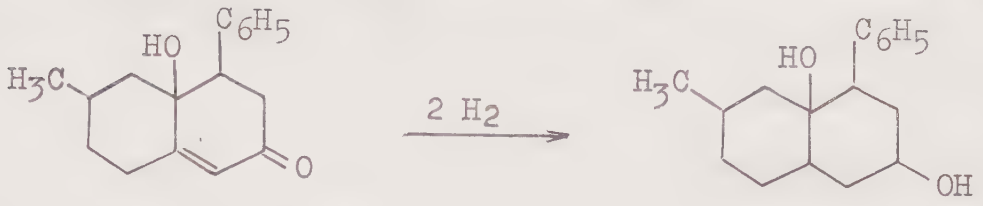
Méthyl-7 phényl-1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3 $C_{17}H_{20}O_2$

Cristaux blancs; F = 150° (éther de pétrole + éthanol)

Analyse	$C_{17}H_{20}O_2$				
		Calc. %	C	79,65	H 7,86
		Tr.		79,76	7,93

L'oxime ne cristallise pas.

Hydrogénation de la méthyl-7 phényl-1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3



Nous l'avons effectuée en présence de nickel Raney sur 30 g d'octalolone dans 150 ml d'éthanol. Après 6 h d'hydrogénation et un changement de catalyseur le milieu réactionnel a absorbé 3,9 l d'hydrogène (théorie 5,2 l).

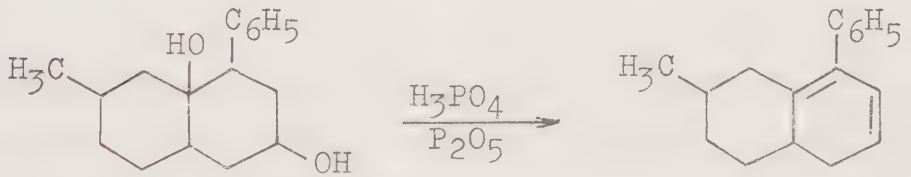
Nous recueillons à la distillation sous 3 mm, 20 g de produit entre 195 et 210°, cristallisant très lentement.

Méthyl-7 phényl-1 dihydroxy-3,9 décaline $C_{17}H_{24}O_2$

Poudre blanche ; F = 177°

Analyse	$C_{17}H_{24}O_2$	Calc.%	C	78,42	H	9,29
		Tr.		78,34		9,16

Déshydratation de la méthyl-7 phényl-1 dihydroxy-3,9 décaline



Nous avons effectué cette opération sur le produit brut obtenu par hydrogénation de 50 g de produit de condensation.

Ce composé est agité jusqu'à homogénéité avec 100 ml d'acide phosphorique 60°B, on additionne ensuite 50 g d'anhydride phosphorique en 40 minutes, puis on chauffe pendant 1h30 au bain-marie bouillant.

Après les traitements habituels on recueille à la distillation

sous 4 mm 150-60° 20 g

> 160° 14 g produits incomplètement déshydratés

La fraction 150-60° est rectifiée sous 7 mm.

Méthyl-7 phényl-1 Δ^{2-3}. Δ^{1-9} hexaline $C_{17}H_{20}$

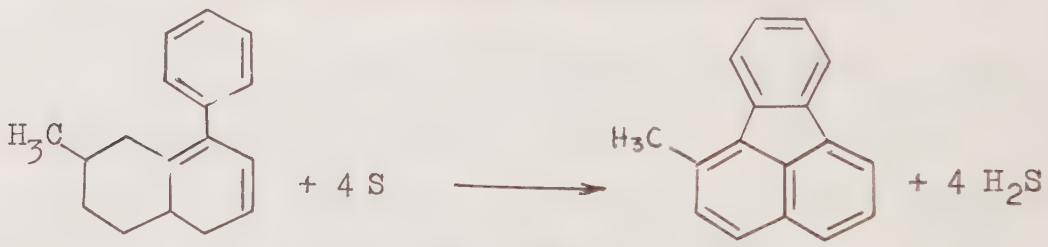
Huile incolore ; E_4 = 162-3° ; n_D^{25} = 1,5734 ; d_4^{25} = 1,017;

RM calc. 72,62 ; obs. 72,14

Analyse $C_{17}H_{20}$ Calc. % C 91,01 H 8,99

Tr 91,07 9,02

Déshydrogénation de la méthylphénylhexaline



Après 5 h de chauffage entre 190 et 220° le mélange de 12 g d'hexaline et 6,5 g de soufre est soumis à un entrainement à la vapeur d'eau en présence de soude, mais sans résultat.

Le résultat est alors distillé sous 3 mm.

a/ 150-70° 1,5 g

b/ 170-90° 5,5 g (produit huileux mêlé à du soufre.

La fraction b est dissoute dans de l'éthanol et la solution filtrée, puis agitée pendant 15 mn avec 2 g de nickel Raney.

Après une nouvelle filtration, elle est traitée par une solution alcoolique chaude d'acide picrique. Nous obtenons ainsi 2,5 g de picrate. L'hydrocarbure est régénéré par agitation du picrate avec une solution de soude à 10 % puis recristallisé dans l'éthanol.

Méthyl-2 fluoranthrène $C_{17}H_{12}$

Aiguilles jaune très clair F = 71-2°, en accord avec la littérature(52

Nous avons effectué son spectre I.R. (page 101).

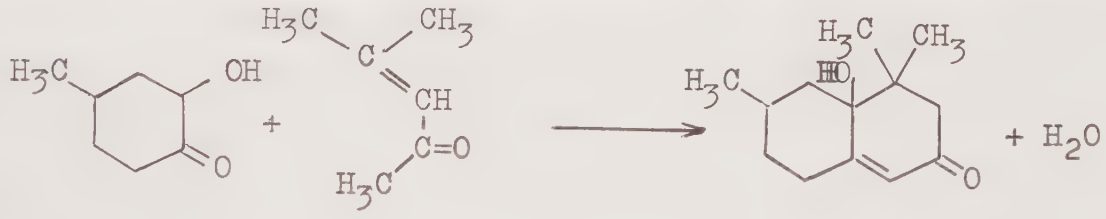
Picrate du méthyl-2 fluoranthrène

Après 8 recristallisations dans l'alcool, le point de fusion passe de 175 à 199° alors que CAMPBELL et WANG (52) indiquent 207-8°. Nous n'avons pu obtenir de point de fusion constant du fait de la présence de traces de soufre, mais l'analyse est acceptable:

Analyse $C_{23}H_{15}O_7N_3$						
	Calc. %	C	62,02	H	3,39	N 9,44
	Tr.		62,21		3,46	9,25

F. CONDENSATION DE LA METHYL-1 CYCLOHEXANOL-3 ONE-4 SUR L'OXYDE DE MESITYLE .

Le produit de condensation est obtenu avec un rendement de 35-40 %, dans les mêmes conditions qu'avec l'α-cyclohexanolone



Triméthyl-1,1,7 Δ^{4-10} octalol-9 one-3 $C_{13}H_{20}O_2$

Liquide incolore; E_{11} = 124-6°; n_D^{25} = 1,4900 ; d_4^{25} = 0,995 ;
RM Calc. 59,27 ; obs. 60,41

Analyse $C_{13}H_{20}O_2$					
	Calc. %	C	74,96	H	9,68
	Tr.		75,18		9,58

CONCLUSION :

Les réactions d'addition étudiées conduisent à des octalolones substituées dont la structure a été établie en les transformant en naphtols et en hydrocarbures lorsque les substituants sont aliphatiques, en fluoranthrènes lorsque ces derniers sont aromatiques.

Les α-cétols cyclaniques se comportent vis à vis des cétones α-éthyléniques de la même façon que les α-cétols aliphatiques, avec mise en oeuvre de l'hydrogène non fonctionnel du groupement CHOH.

CHAPITRE II

ADDITIONS NUCLEOPHILES D'α-CETOLS SUR LE NITRILE ACRYLIQUE

L'acrylonitrile a été largement utilisé comme accepteur dans les réactions de Michael, à la fois comme agent de synthèse et comme procédé de caractérisation des hydrogènes actifs. La bibliographie complète des réactions de cyano-éthylation a été publiée par BRUSON (71) puis par BERGMANN, GUISBURG et PAPPO (70).

Signalons cependant que dans le cas d'une cétone l'hydrogène porté par un carbone tertiaire est plus mobile que ceux d'un groupement méthylène, eux-mêmes plus actifs que ceux d'un méthyle (28). Dans le cas de la cyclohexanone et des cyclohexanones α-substituées l'hydrogène en position 2 réagit d'abord avec l'acrylonitrile (72)(73)(74)(75). Quand il ne reste plus d'hydrogène en position 2, la position 6 est attaquée (74)(75). Les rendements en dérivé monocyanoéthylé varient selon les conditions de la réaction de 5 à 80 %. Ainsi, la méthyl-2 cyclohexanone donne un dérivé monocyanoéthylé avec un rendement de 80 % (72), alors que dans les mêmes conditions la cyclohexanone fournit un mélange des dérivés mono et dicyanoéthylés avec un rendement global de 28 %. Il apparaît donc que l'acrylonitrile réagit d'abord avec l'hydrogène le plus mobile lorsqu'il en existe un, mais que la plupart du temps, tous les hydrogènes actifs réagissent et il est très difficile d'isoler le composé monocyanoéthylé lorsque la polycyanoéthylation est possible.

Nous rappellerons également que les alcools peuvent être cyanoéthylés en donnant des β-alcoxypropionitriles suivant la réaction:

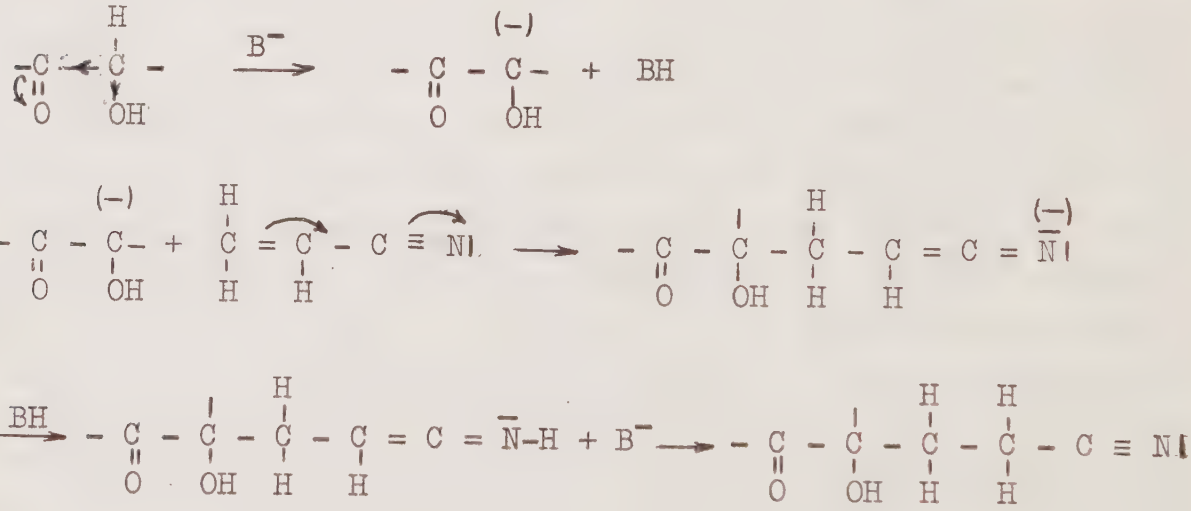
$$R\text{-}OH + CH_2 = CH\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN \ .$$

Cette réaction en général équilibrée (71) donne surtout de bons résultats avec les alcools primaires et secondaires. On opère généralement à une température de 20 à 80°, en présence de catalyseurs basiques (71) du type Na_2O, C_2H_5ONa, CH_3ONa , dans un solvant neutre.

Dans les α-cétols il existe en position 2 un hydrogène non fonctionnel particulièrement mobile, nous montrerons que ces produits conduisent à un composé de monocyanoéthylation mettant en oeuvre cet hydrogène.

MECANISME :

D'après de nombreux auteurs (77)(78), cette réaction procéderait par addition en 1-4 du réactif R-H possédant un hydrogène actif suivi d'une isomérisation du composé obtenu. Avec un α-cétol en présence d'un agent alcalin BH nous aurons donc:



A. ADDITION DE LA PENTANOL-2 ONE-3 SUR LE NITRILE ACRYLIQUE

CONDITIONS DE LA REACTION

Pour les déterminer nous avons effectué les essais suivants:

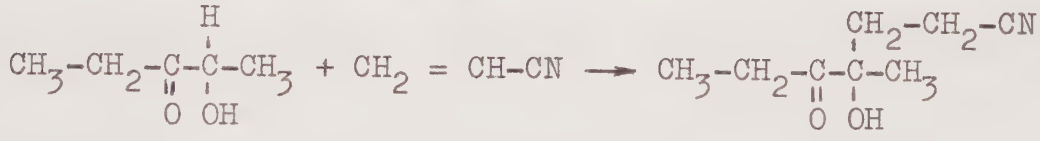
- une molécule de cétol + 0,9 molécule de nitrile et 5 ml de triton B (solution à 40 % d'hydroxyde de triméthylbenzylammonium). Le mélange entre en ébullition, le rendement est faible et la polymérisation du nitrile importante.

- une molécule de cétol + 1/3 de molécule de nitrile et 5 ml de triton B. Le nitrile est additionné en 2 fois à une température inférieure à 90°. On laisse réagir pendant 3 h avant de neutraliser par de l'acide chlorhydrique normal et de distiller. Nous avons utilisé cette dernière méthode avec un rendement de 65 %.

STRUCTURE DU PRODUIT D'ADDITION

Il existe 2 possibilités lors de cette réaction :

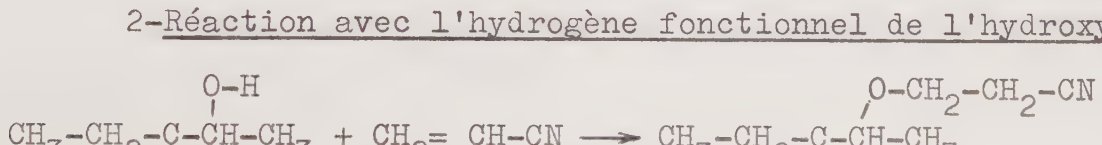
1-Réaction avec l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique du cétol



(I)

Nous n'avons pas retenu les possibilités de réaction avec les hydrogènes du groupement méthylène en α de la fonction cétone, les réactions précédentes nous ayant montré qu'ils étaient moins mobiles.

2-Réaction avec l'hydrogène fonctionnel de l'hydroxyle du cétol:



(II)

Nous avons attribué la formule (I) au composé obtenu, à la suite des considérations suivantes :

- l'analyse montre que le produit est monocyanoéthylé
- le spectre infra-rouge présente à 2,95 μ une bande caractéristique du groupement hydroxyle. D'autre part, il n'y a pas dans la région 8,6-8,7 μ de bande caractérisant la fonction éther-oxyde. Nous avons également relevé la présence de la fonction cétone (5,8 μ) et de la fonction nitrile (4,45 μ) (spectre page 102).

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

A partir de 65 g de pentanol-2 one-3, 12 g d'acrylonitrile et 5 ml de triton B nous avons recueilli à la distillation

a/ sous 12 mm $< 90°$ 41 g de pentanol-2 one-3
b/ sous 1 mm $<105°$ 4 g
$105-108°$ 23 g : Rendement 65 %

Méthyl-4 hydroxy-4 heptanone-5 nitrile : $C_8H_{13}O_2N$

Liquide incolore $E_{0,5} = 106-7°$; $n_D^{25} = 1,4510$; $d_4^{25} = 1,040$;

RM calc. 40,71 ; obs. 40,17

Analyse $C_8H_{13}O_2N$ Calc. % C 61,91 H 8,44
Tr. 61,95 8,32

La semicarbazone ne cristallise pas.

B. ADDITION DE L'α-CYCLOHEXANOLONE SUR LE NITRILE ACRYLIQUE

CONDITIONS DE LA REACTION

Nous l'avons effectuée de deux manières :

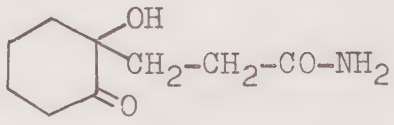
1- en milieu anhydre : nous opérons dans la pyridine anhydre (500 ml par molécule de cétol), en présence de potasse méthylique 2N, et obtenons le nitrile attendu (I) avec un rendement de 50 %.

(I)

Ce produit qui est liquide devient de plus en plus visqueux puis cristallise partiellement au bout d'une semaine. Recristallisé dans l'alcool il conduit à un composé (II) identique à celui obtenu dans la réaction suivante.

2- en milieu hydroalcoolique : nous opérons dans l'alcool éthylique à 95° G.L. (300 ml par molécule de cétol) en présence de triton B. Ce solvant et ce catalyseur ont l'inconvénient d'introduire de l'eau dans le milieu réactionnel et de provoquer une hydrolyse du nitrile en amide

(II)



L'amide précipite avec un rendement de 80 % par simple refroidissement de la solution alcoolique.

Nous avons utilisé dans les 2 cas un défaut de nitrile de 10 à 20 % par rapport au cétol.

STRUCTURE DES PRODUITS OBTENUS

Nous l'avons établie par spectrographie I.R. et par hydrolys

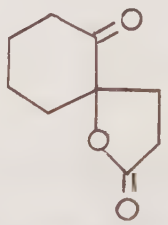
1. Spectrographie I.R.

spectre du produit I : présente les bandes caractéristiques des fonctions alcool, nitrile et cétone comme le produit de cyanoéthylation de la pentanol-2 one-3 (page 102).

spectre du produit II : la bande nitrile a complètement disparu mais le spectre présente les bandes du groupement amide primaire à 3-3,15 μ et 6,05-6,1 μ ; (page 103).

2. Hydrolyse alcaline du produit II

Cette opération conduit à une δ-lactone à fonction cétone (elle donne une oxime et une semicarbazone)



Ce résultat est confirmé par l'analyse de ce composé et de ses dérivés, et par spectrographie I.R. (bande δ-lactone à 5,65-5,70 μ Une telle lactone n'aurait pu être obtenue à partir du produit de cyanoéthylation de la fonction alcool de l'α-cyclohexanolone.

Remarques:

1 - En essayant de préparer l'oxime du produit (II) nous avons obtenu l'oxime de la lactone. Le chauffage pendant 15 minutes en milieu aqueux et en présence d'acétate de sodium a donc suffi pour réaliser cette transformation.

2 - Nous avons obtenu la même lactone en additionnant l'α-cyclohexanolone sur l'acrylate de méthyle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Cyanoéthylation de l'α-cyclohexanolone en milieu anhydre:

Lorsque l'on additionne 2,5 ml de potasse méthylique 2N au mélange de 12 g d'α-cyclohexanolone dans 50 ml de pyridine, et de 5 g d'acrylonitrile, la température s'élève de 28 à 78°.

Après 3 h de réaction, le mélange est neutralisé, la pyridine chassée et le résidu distillé sous 1 mm :

133-134° : 8,5 g Rendement 50 %

(β-cyanoéthyl)-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{13}O_2N$

Huile incolore; $E_{0,3} = 123°$; $n_D^{25} = 1,4930$; $d_4^{25} = 1,160$;

RM calc. 43,34 , Obs. 41,90

Analyse	$C_9H_{13}O_2N$					
		Calc. %	C	64,65	H	7,84
		Tr.		63,98		7,66

Ce composé jaunit et s'hydrate rapidement.

Cyanoéthylation de l'α-cyclohexanolone en milieu hydroalcoolique:

Nous avons additionné 5 ml de triton B au mélange de 60 g d'α-cyclohexanolone dans 150 ml d'alcool éthylique à 95° GL, et de 22 g d'acrylonitrile. L'exothermicité de la réaction provoque un début d'ébullition du solvant. Après 1 h, l'amide commence à précipiter On recueille 55 g de produit brut, soit un rendement d'environ 80 %. Ce composé est recristallisé dans l'éthanol.

(Cyclohexanone-2'ol-1')yl-3 propanamide $C_9H_{15}O_3N$

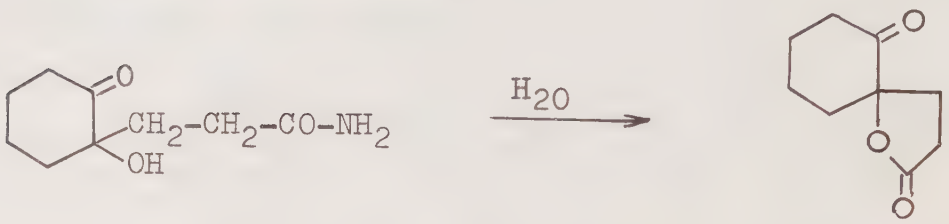
Cristaux blancs: F = 177° ; très solubles dans l'eau

Analyse	$C_9H_{15}O_3N$							
		Calc. %	C	58,36	H	8,16	N	7,56
		Tr.		58,46		8,20		7,67

Oxime : paillettes F = 124°

Ce produit est identique à l'oxime de la lactone obtenue par hydrolyse de l'amide (point de fusion mélangé 123-4°).

Hydrolyse de l'amide



10 g d'amide sont chauffés à reflux pendant 3 h avec une solution de 6,7 g de potasse dans 60 ml d'eau. Après acidification à pH 1 par de l'acide chlorhydrique concentré, la solution est saturée de chlorure de sodium et extraite une dizaine de fois à l'éther (400 ml au total).

La solution éthérée est lavée à l'eau salée, séchée sur sulfate de sodium et l'éther est chassé. On obtient 8 g de résidu qui cristallise et distille en palier à 130° sous 0,3 mm. Le produit est recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et d'alcool absolu.

(cyclohexanone 2')yl-4 butyrolactone $C_9H_{12}O_3$

Aiguilles; $E_{0,3}$ = 130° ; F = 59°

Analyse $C_9H_{12}O_3$					
	Calc. %	C	64,27	H	7,19
	Tr.		64,29		7,15

semicarbazone : F = 206° (tube scellé)

Analyse $C_{10}H_{15}O_3N_3$	Calc. %	N	18,66	Tr.	18,77

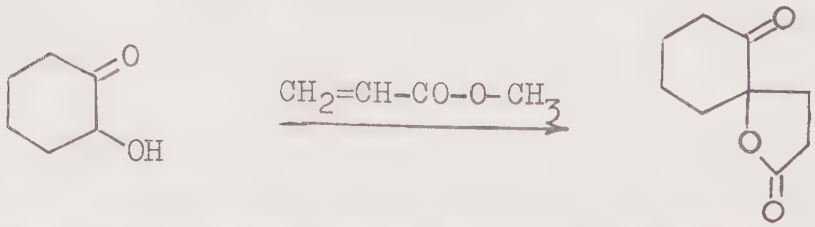
Oxime : paillettes F = 124°

Analyse $C_9H_{13}O_3N$	Calc. %	N	7,65	Tr.	7,73

L'hydrazinolactone est une huile.

Spectre I.R. page 103.

Addition de l'α-cyclohexanolone sur l'acrylate de méthyle

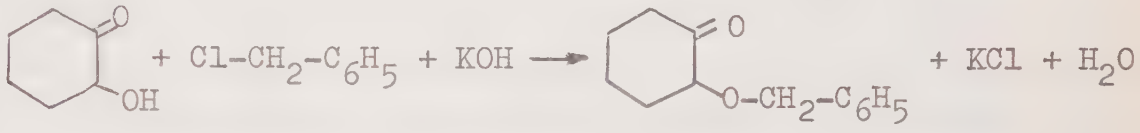


Nous avons effectué cette réaction en présence d'alcool à 95° G.L. dans les conditions habituelles. L'exothermicité de la réaction est peu importante et la réaction n'est que partielle. Nous avons retenu à la distillation la fraction 128-138° sous 0,5 mm, qui recristallisée dans un mélange éther de pétrole-alcool absolu, fournit des aiguilles identiques à celles de la lactone précédente: F = 59° ; F mélangé = 59°.

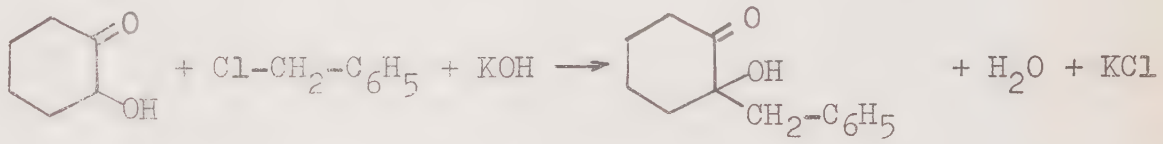
CHAPITRE III

ACTION DES HALOGENURES DU TYPE ALLYLIQUE SUR DES α-CETOLS CYCLANIQUES

Dans le but de préparer la benzyloxy-2 cyclohexanone nous avons essayé d'effectuer la réaction suivante:



Or le produit que nous avons obtenu ne correspond pas à l'héteroxyde attendu qui est liquide (53)(54), mais au benzyl-1 cyclohexanol-1 one-2, solide dont nous avons établi la structure.



C'est donc l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone du groupement CHOH en α du groupe carbonyle qui est le plus mobile et non l'hydrogène de l'hydroxyle du même groupement.

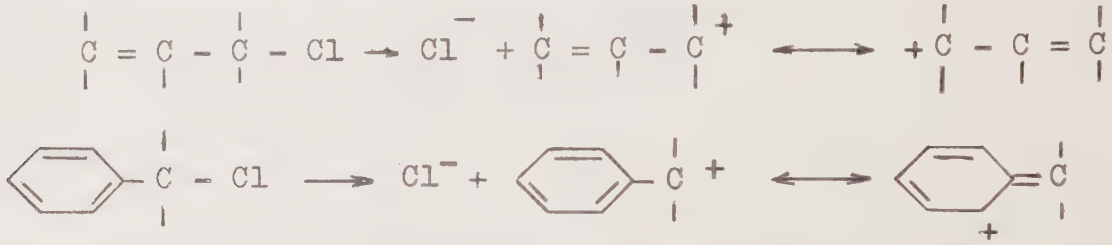
Ce caractère est très net, nous avons toujours obtenu un seul produit, même en utilisant un excès de chlorure de benzyle.

La méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 conduit aux mêmes résultats.

Nous avons essayé la même réaction avec le chlorure d'allyle qui s'est comporté de façon analogue.

Mécanisme de la réaction

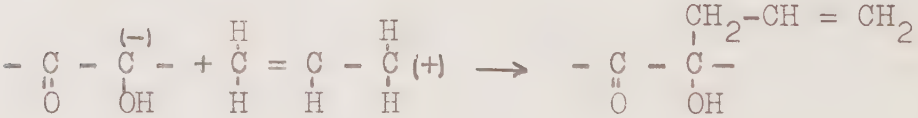
Les arrangements allyliques ou benzyliques doivent leur réactivité importante au fait que le départ d'un anion, d'un cation ou d'un radical libre conduit à une structure résonante.



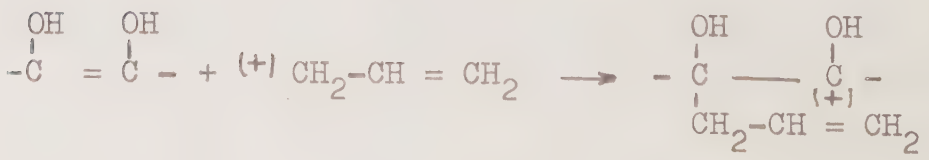
D'autre part, dans un α-cétol, le carbone porteur du radical hydroxyle subit un double déficit électronique en faveur du carbonyle et de l'hydroxyle.

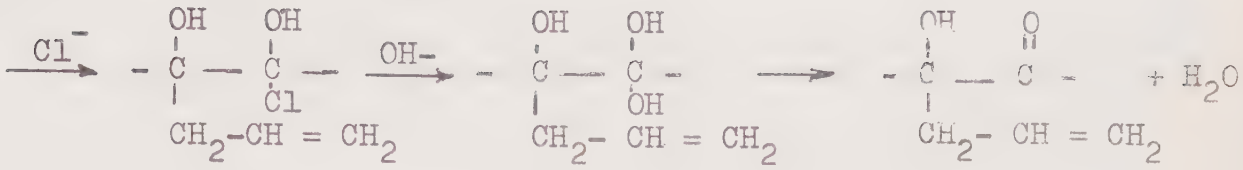
L'hydrogène porté par ce carbone peut être arraché par une base pour donner un carbanion sur lequel viendra se fixer le radical allylique.

et



Il est possible d'envisager un 2ème mécanisme, si l'on considère avec certains auteurs (55) que les α-cétols subissent en milieu alcalin une isomérisation par l'intermédiaire d'un ènediol . On peut alors avoir addition de l'halogènure sur la double liaison ainsi créée.





Il est probable que nous soyons en présence d'un mélange des formes diénolique et α-cétolique.

Mode opératoire général de condensation

Dans un ballon à 4 tubulures, muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'une gaine thermométrique, on place un mélange de cétol fraichement distillé (ou maintenu liquide) et de chlorure d'alcoyle (en excès d'environ 10 %).

On additionne lentement la quantité théorique de potasse pulvérisée (1h30 à 2h d'addition pour une molécule) en maintenant une température voisine de 50°.

Dans le cas du chlorure d'allyle on maintient un reflux régulier de ce réactif.

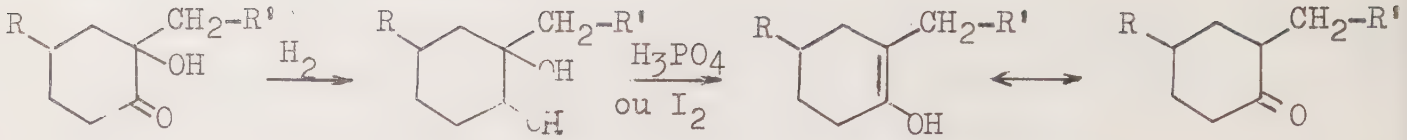
L'agitation est poursuivie pendant 2 h, et on reprend la masse réactionnelle par 200 ml d'eau.

Le mélange est extrait à l'éther, les solutions éthérées sont lavées à l'eau salée jusqu'à neutralité puis séchées sur sulfate de sodium.

L'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite

Structure des produits de condensation

Nous l'avons établie par hydrogénation en alcoyl-cyclohexanediol correspondant qui a été lui-même déshydraté en alcoylcyclohexanone.

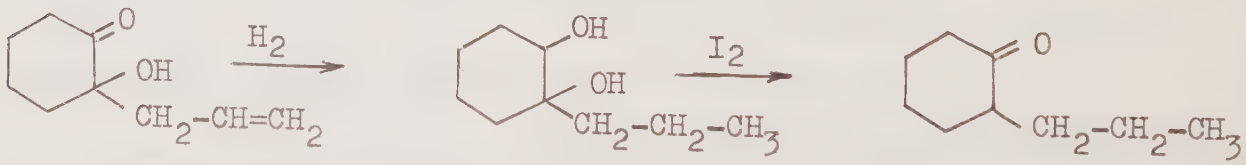


Les alcoylcyclohexanones ont été identifiées.

I - ACTION DU CHLORURE D'ALLYLE SUR L'α-CYCLOHEXANOLONE

La réaction de condensation conduit à l'allyl-1 cyclohexanol-one-2 avec un rendement d'environ 45 %

Sa structure a été établie par hydrogénation en propyl-1 cyclohexanediol-1,2 qui a été déshydraté en propyl-2 cyclohexanone.



Cette dernière cétone a été caractérisée par ses constantes physiques et ses dérivés cristallisés.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Réaction de condensation

Elle s'effectue suivant le mode opératoire général à partir d 51 g d'α-cyclohexanolone, 40 g de chlorure d'allyle et 25 g de potasse pulvérisée.

La potasse est additionnée en 40 minutes alors que le chlorur

reflue régulièrement.

Nous recueillons à la distillation sous 13 mm

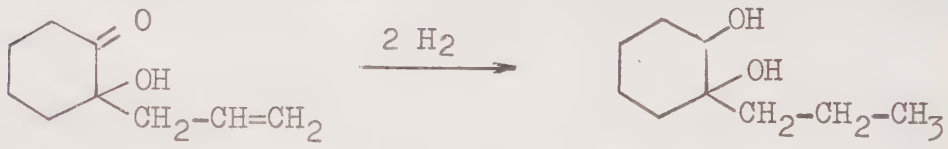
< 99° : 8 g α-cyclohexanolone + produit de condensation
93-102°: 30 g Rendement : 45 %

Allyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{14}O_2$

Liquide incolore brunit à l'air; E_{13}= 100-1°, n_D^{25}= 1,4780; d_4^{25}= 1,027; RM Calc. 43,19 ; obs. 42,50.

Analyse $C_9H_{14}O_2$ Calc. % C 70,10 H 9,15
Tr. 70,52 8,87

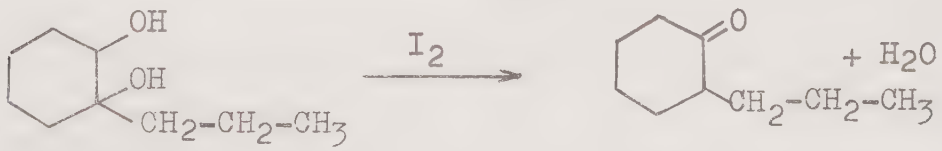
Hydrogénation de l'allyl-1 cyclohexanol-1 one-2



L'hydrogénation de 22 g de cétol en présence de 10 g de Nickel Raney dans 100 ml d'alcool, après absorption de la quantité théorique d'hydrogène, nous permet de recueillir à la distillation 20,5 g de produit (E_{13} = 129-30°) Rendement 90 %.

Le composé obtenu est une pâte incolore que nous considérons comme un mélange d'isomères du propyl-1 cyclohexanonediol-1,2 et que nous avons immédiatement déshydraté.

Déshydratation du propyl-1 cyclohexanediol-1,2



La distillation de 19 g de diol, sous pression réduite, en présence de quelques cristaux d'iode, fournit 13 g de cétone colorée

par l'iode. Après 3 lavages avec 15 ml de bisulfite de sodium à 5 %, puis par de l'eau, le produit, séché sur carbonate de potassium est rectifié. On recueille la fraction 81-4° sous 13 mm.

Propyl-2 cyclohexanone : $C_9H_{16}O$

Liquide incolore, forte odeur mentholée; E_{13}= 82-3°; n_D^{25} = 1,4510 ; d_4^{25}= 0,905 ; en accord avec la littérature (56)(57)

RM Calc. 42,13 , obs. 41,70

Analyse $C_9H_{16}O$			
Calc. % C	77,09	H	11,50
Tr.	76,95		11,51

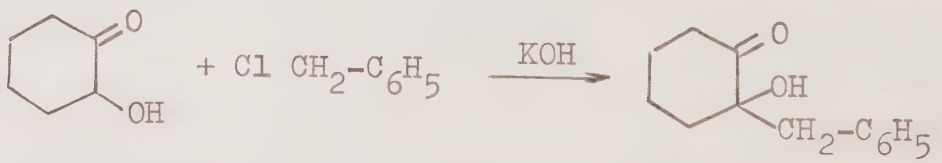
Oxime : F = 67° en accord avec la littérature (56)(57)

Analyse $C_9H_{17}ON$ Calc. % N 9,03 Tr. 9,28

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 150°, littérature (58): F = 153-4°

II - ACTION DU CHLORURE DE BENZYLE SUR L'α-CYCLOHEXANOLONE

Elle conduit à la benzyl-1 cyclohexanol-1 one-2 avec un rendement de 66 %.



Structure du produit obtenu

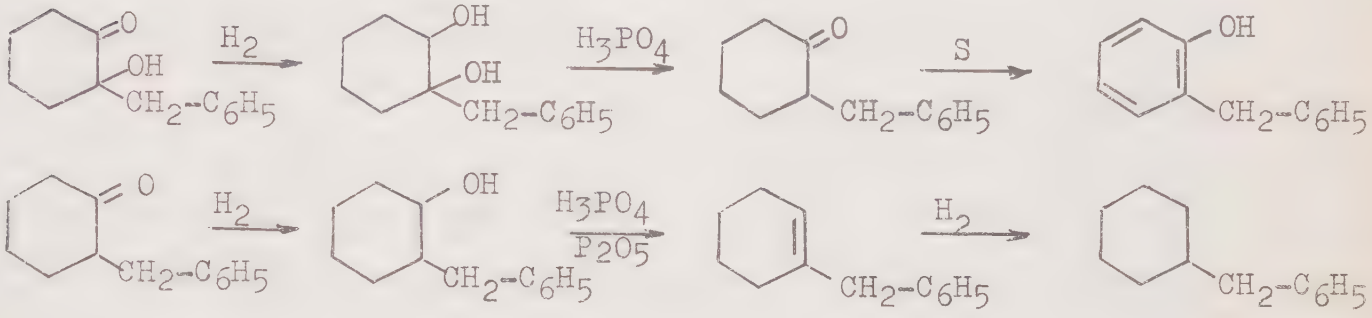
Nous l'avons établie par hydrogénation en benzyl-1 cyclohexanediol-1,2.

Le composé a été synthétisé par TIFFENEAU et PORCHER (59) à partir de la iodhydrine du benzyl-1 cyclohexène-1, puis déshydraté par chauffage avec une solution d'acide sulfurique en benzyl-2 cyclohexanone

Nous avons effectué la même réaction, la cétone obtenue a été caractérisée par :

- ses constantes physiques et sa semicarbazone.
- sa déshydrogénation en benzyl-2 phénol.
- son hydrogénation en benzyl-2 cyclohexanol-1 qui a lui-même été déshydraté en benzyl-1 cyclohexène-1.

Ce dernier hydrocarbure a été hydrogéné en benzyl-cyclohexane après un échec de déshydrogénation sur soufre



RESULTATS EXPERIMENTAUX

Action du chlorure de benzyle sur l'α-cyclohexanolone

En suivant le mode opératoire général à partir de 145 g de cétol, 180 g de chlorure de benzyle et 76 g de potasse, nous recueillons à la distillation sous 9 mm:

< 163° : chlorure de benzyle + α-cyclohexanolone
163-6° : 173 g. Rdt 66 %.

Benzyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_{13}H_{16}O_2$

cristaux blancs E_9= 163-5° ; F = 75-6° (éther de pétrole)

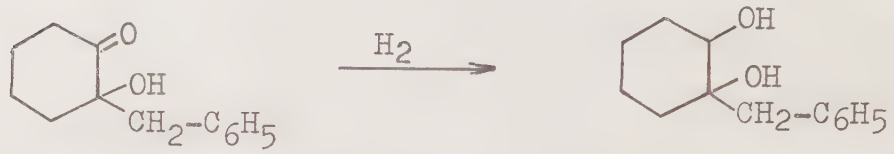
Analyse $C_{13}H_{16}O_2$ Calc. % C 76,44 H 7,90
Tr. 76,57 7,93

Semicarbazone: paillettes F = 169° (éthanol + eau)

Analyse $C_{14}H_{19}O_2N_3$ Calc. % N 16,09 Tr. 16,20

Spectre I.R.: présence d'une fonction cétone et d'une fonction alcool.

Hydrogénation de la benzyl-1 cyclohexanol-1 one-2



En 3 h le mélange de 93 g de cétone, 200 ml d'éthanol et 15 g de nickel Raney a absorbé 9,9 l d'Hydrogène (théorie 10,1 l)
Nous avons recueilli à la distillation sous 11 mm.

< 177° : 6 g
177-82°: 77 g Rendement 82 %.

Benzyl-1 cyclohexanediol-1,2 : $C_{13}H_{18}O_2$

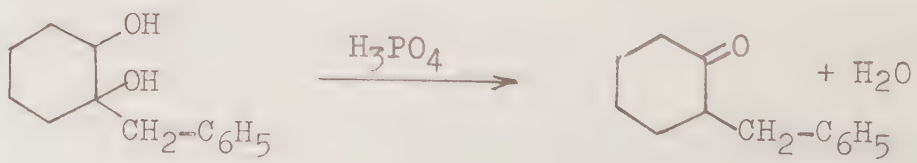
cristaux blancs, odeur d'amandes amères; E_4 = 145°;
F = 96° (benzène + éther de pétrole) en accord avec la littérature(59)

Analyse $C_{13}H_{18}O_2$					
	Calc. %	C	75,69	H	8,80
	Tr.		75,92		8,76

Remarque : Lorsque l'hydrogénation s'effectue sur un catalyseur neutre on obtient un produit qui passe en palier et cristallise immédiatement Si le catalyseur demeure alcalin, nous obtenons un produit visqueux, distillant sur 20 à 30° et cristallisant très lentement; vraisemblablement constitué par un mélange des 2 isomères cyclaniques. Ces produits donnent une même cétone de déshydratation.

Déshydratation du benzyl-1 cyclohexanediol-1,2

Elle s'effectue de façon classique en présence d'acide phosphorique et conduit à la benzyl-2 cyclohexanone.



Benzyl-2 cyclohexanone: $C_{13}H_{16}O$

cristaux incolores: F = 28°; E 0,8 = 105°; n_D^{25} = 1,5337; d_4^{25} = 1,040 (surfusion); RM Calc. 56,45 ; Obs. 56,15

Analyse $C_{13}H_{16}O$ Calc. % C 82,93 H 8,57
Tr. 83,03 8,32

Les indications de la littérature sont les suivantes:
CORNUBERT et MAUREL (60) F = 30°; n_D^{23} = 1,5342 ; d^{23} = 1,0298.
PRATT et KUBLER (61) n_D^{25} = 1,5342

Semicarbazone: F = 168° (méthanol): littérature (59)(60)(61)(62)
166° < F < 171°
Analyse $C_{14}H_{19}ON_3$ Calc. % N 17,13 Tr. 17,28

Déshydrogénation de la benzyl-2 cyclohexanone

Le mélange de 20 g de cétone et 7 g de soufre est chauffé lentement jusqu'à 220°. On observe alors un dégagement gazeux. On continue le chauffage jusqu'à 250° et l'on maintient cette température pendant 30 minutes. Le produit est alors distillé sous 7 mm:

< 152° 1,5 g
152-3° 10 g produit fortement coloré,

rendement : environ 50 % en produit brut. Ce composé est agité pendant 1 h en solution alcoolique avec 5 g de nickel Raney puis rectifié.

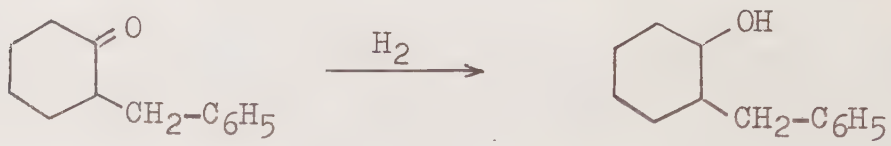
Benzyl-2 phénol : $C_{13}H_{12}O$.
solide; E_4 = 140°; F = 21° : littérature (63) F = 21°;
n_D^{25} = 1,5925 ; d_4^{25} = 1,098; RM Calc. 56,55 ; obs. 56,92

Analyse $C_{13}H_{12}O$ Calc. % C 84,75 H 6,57
Tr. 84,61 6,77

Ester dinitro-3,5 benzoïque : F = 156°

Analyse $C_{20}H_{14}O_6N_2$ Calc. % N 7,41 Tr. 7,28

Hydrogénation de la benzyl-2 cyclohexanone



Elle s'effectue sur nickel Raney avec un rendement de 95 %. Le produit obtenu se présente sous forme d'une pâte qui cristallise partiellement. Il s'agit vraisemblablement d'un mélange des isomères cis et trans du benzyl-2 cyclohexanol. Le produit recueilli après un entrainement à la vapeur d'eau cristallise et fond à 75° (éther de pétrole). Il s'agit donc de la forme trans qui fond à 75-7° (64)(61).

Benzyl-2 cyclohexanol trans $C_{13}H_{18}O$

cristaux blancs ; F = 75° ; E_4 = 132° : littérature: F = 77° (64) F = 75°,5-76°,5 (61).

Analyse $C_{13}H_{18}O$: Calc. % C 82,06 H 9,54
Tr. 82,06 9,55

Déshydratation du benzyl-2 cyclohexanol

Elle s'effectue en présence d'acide polyphosphorique avec un rendement de 75 %.

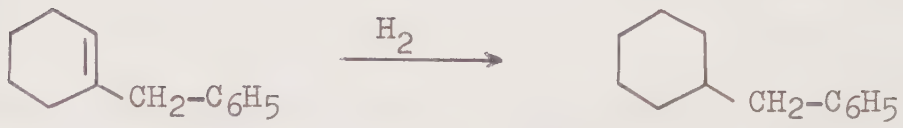
Benzyl-1 cyclohexène-1 : $C_{13}H_{16}$

Liquide; E_{12} = 122°, n_D^{25} = 1,5420 ; d_4^{25} = 0,962 ;

RM calc. 56,34 ; obs. 56,28
Composé déjà décrit (65).

Analyse $C_{13}H_{16}$	Calc. %	C	90,64	H	9,36
	Tr.		90,81		9,19

Hydrogénation du benzyl-1 cyclohexène-1

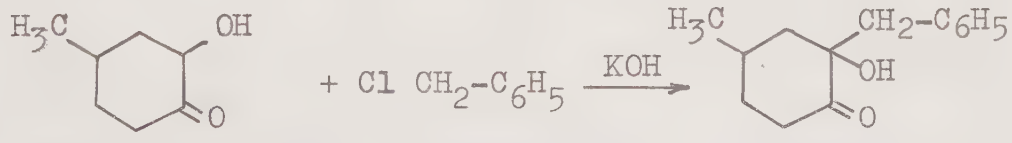


Nous l'avons réalisée sur Nickel Raney sous 20 kg de pression.

Benzyl cyclohexane :
Liquide incolore ; E_{11} = 116° ; n_D^{25} = 1,5200 ; d_4^{25} = 0,933 ;
RM calc. 56,90 ; obs. 56,78
Composé déjà décrit (66)

III- ACTION DU CHLORURE DE BENZYLE SUR LE METHYL-1 CYCLOHEXANOL-3 ONE-4

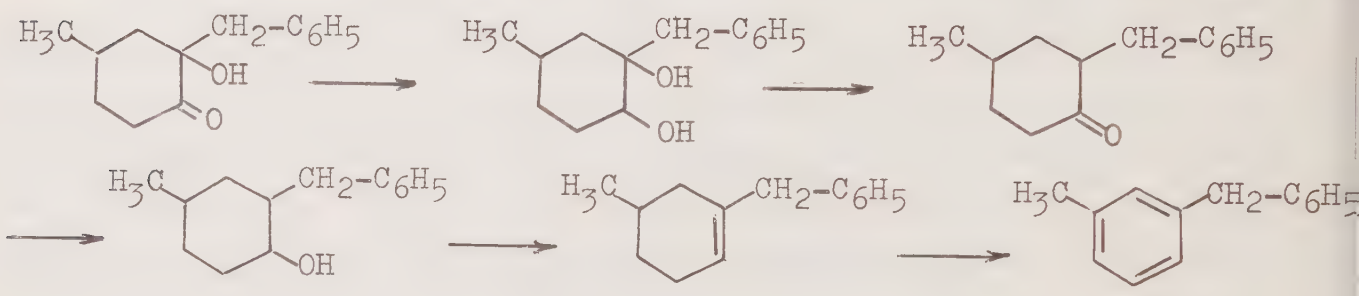
La réaction s'effectue dans les conditions habituelles avec un rendement de 66 %, en donnant la méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-3 one-4



Structure du produit obtenu

Elle a été établie par :

- hydrogénation en méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanediol-3,4
- déshydratation en méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanone-4 caractérisée par :
  - sa semicarbazone
  - son hydrogénation en méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-4, ultérieurement déshydraté puis déshydrogéné en méthyl-3 diphénylmétha



RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Condensation

Avec le mode opératoire habituel à partir de 52 g de méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4, 62 g de chlorure de benzyle et 23 g de potass pulvérisée, nous recueillons à la distillation

a/ sous 24 mm 80-110° : cyclohexanolone + chlorure de benzyle
b/ sous 5 mm < 150° 5 g
150-60° 58 g : Rendement 66 %

Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-3 one 4 $C_{14}H_{18}O_2$

Paillettes ; F = 88° ; E_{12} = 173°

Analyse $C_{14}H_{18}O_2$ Calc. % C 77,03 H 8,31
Tr. 77,29 8,47

Semicarbazone : F = 181° (méthanol, en tube scellé)

Analyse $C_{15}H_{21}O_2N_3$ Calc. % N 15,27 ; Tr. 15,34

Hydrogénation de la méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-3 one-4

Le mélange de 107 g de cétone, 250 ml d'éthanol et 15 g de nickel Raney a absorbé 10,8 l d'hydrogène en 2h30 (théorie 11 l).

Nous recueillons à la distillation sous 3 mm, à 150-8° : 90 g; cristallise très lentement : rendement 85 %.

Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanediol-3,4 $C_{14}H_{20}O_2$

Cristaux blancs; E_3 = 154° ; F = 90° (éther de pétrole, tube scellé)

Analyse $C_{14}H_{20}O_2$ Calc. % C 76,32 H 9,15
Tr. 76,61 9,11

Déshydratation du méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanediol-3,4

Par déshydratation sur acide phosphorique nous avons obtenu la méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanone-4

Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanone-4 $C_{14}H_{18}O$

Liquide visqueux ; E_3 = 130° ; n_D^{25} = 1,5251 ; d_4^{25} = 1,009 ;
RM calc. 61,45 ; obs. 61,36
Composé déjà obtenu par POGGI (67).

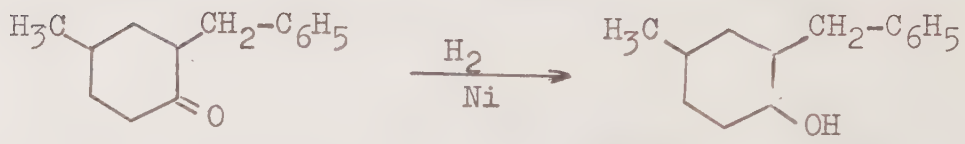
Analyse $C_{14}H_{18}O$ Calc. % C. 83,12 H 8,97
Tr. 83,23 9,08

Semicarbazone : F = 176° (éther de pétrole + alcool)

Analyse $C_{15}H_{21}O\,N_3$ Calc. % N 16,21 Tr. 16,34.

Ce composé est décrit sous 2 formes (67) l'une F = 174°, l'autre F = 196°.

Hydrogénation de la méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanone-4



Cette opération conduit avec un rendement de 85 % à un produit visqueux E_4= 133° que nous n'avons pu cristalliser, et dont l'analyse correspond au méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-4 décrit comme un solide (68) : E_{12} = 161;5 , F = 81°

Analyse $C_{14}H_{20}O$ Calc. % C 82,30 H 9,87

Tr. 82,16 9,97

Il s'agit vraisemblablement d'un mélange d'isomères.

Déshydratation du méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-4

Elle s'effectue dans l'acide polyphosphorique avec un rendement de 80 %.

Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexène-3 $C_{14}H_{18}$

Liquide incolore : E_{11} = 125° ; n_D^{25}= 1,5318 ; d_4^{25} = 0,947;

RM calc. 60,86 , obs. 60,96

Analyse $C_{14}H_{18}$ Calc. % C 90,26 H 9,74
Tr. 90,23 9,83

Déshydrogénation du méthyl-1 benzyl-3 cyclohexène-3

Un mélange de 11 g de cyclohexène et 4 g de soufre est chauffé 2 h à 220° puis distillé sous 11 mm:

< 132° 0,5 g
133-9° 5 g.

Cette dernière fraction purifiée sur nickel Raney fournit le :

Méthyl-3 diphénylméthane $C_{14}H_{14}$

Liquide incolore ; E_{13} = 138-40° ; n_D^{25} = 1,5600 ; d_4^{25} = 0,985 ;
RM calc. 59,65 ; obs. 59,83

Analyse $C_{14}H_{14}$ Calc. % C 92,26 H 7,74
Tr. 92,25 7,88

Composé déjà décrit (69) : n_D^{20} = 1,5564.

CHAPITRE IV

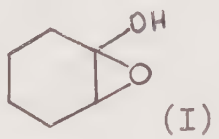
PROPRIETES PARTICULIERES AUX α-CETOLS CYCLANIQUES SECONDAIRES

STRUCTURE

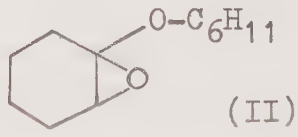
L'α-cyclohexanolone présente des propriétés physiques anormales. Alors que tous les produits analogues sont liquides dans les conditions normales, ce composé cristallise et son point de fusion varie suivant les modes de préparation et les auteurs de 92 à 135°.

De plus, les cristaux obtenus sont pratiquement insolubles dans les solvants usuels. Enfin, le produit fraichement distillé est un liquide qui prend en masse plus ou moins rapidement. Devant ces faits, de nombreux auteurs ont étudié sa structure.

BERGMANN et GIERTH (79) proposèrent une forme semi-acétalique (I), ayant observé une masse moléculaire normale par cryoscopie dans l'acide acétique.



(I)



(II)

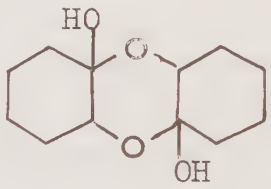
Un éther-oxyde de cette forme semi-acétalique était obtenu par MOUSSERON et JACQUIER (41) en faisant agir un alcoolate alcalin sur la chloro-2 cyclohexanone. Ce résultat aurait pu confirmer la structure semi-acétalique, mais SHEEHAN , O'NEIL et WHITE (80), et JAEGER et SMITH (76) en étudiant les spectres I.R. de la cyclohexanolone sous ses deux formes, et en mesurant la masse moléculaire du produit solide par cryoscopie dans d'autres solvants que l'acide

acétique, infirmèrent cette hypothèse.

Sous la forme liquide, l'α-cyclohexanolone présente par spectrographie I.R. une bande à 5,96 /u caractéristique d'un carbonyle. La cryoscopie indique une masse moléculaire correspondant à la formule $C_6H_{10}O_2$. Il semble donc que l'α-cyclohexanolone liquide ait la structure d'un α-cétol normal.

Le spectre I.R. de la forme cristallisée ne présente plus la bande à 5,86 /u (carbonyle), mais la bande à 2,99 /u (hydroxyle) demeure. A la fusion du composé la bande à 5,86 /u réapparait. Par ailleurs, une cryoscopie dans le camphre donne une masse moléculaire correspondant à $(C_6H_{10}O_2)_2$.

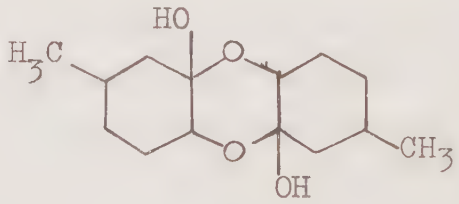
En possession de ces données, les auteurs précédents (80) (76) ont pensé que l'α-cyclohexanolone cristallisée se trouvait à l'état de dimère représenté par la formule

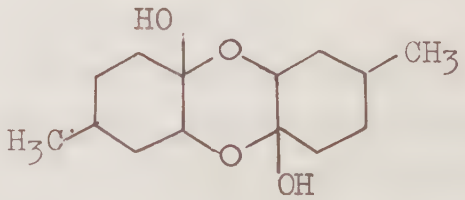


Nous avons observé des propriétés identiques pour la méthyl-cyclohexanol-3 one-4, avec toutefois une dimérisation plus lente.

Le spectre I.R. du produit cristallisé est le même que celui de l'α-cyclohexanolone solide dans la région 2 à 6 /u (spectre page 99)

La méthyl-1 cyclohexanol-3 one 4 solide peut donc être représentée par une des 2 formules



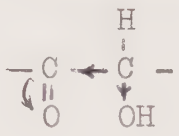


PROPRIETES ACIDES DES α-CETOLS CYCLANIQUES

A la suite des réactions précédemment étudiées:

- addition sur les cétones α-éthyléniques
- cyanoéthylation
- action des halogénures du type allylique,

nous avons constaté la grande mobilité de l'hydrogène non fonctionnel du groupement CHOH. En particulier les deux dernières réactions nous ont montré que cet hydrogène était plus mobile que celui de la fonction alcool secondaire. Nous pouvons attribuer ce fait au double déficit électronique subi par le carbone qui le porte, sous l'influence des groupements carbonyle et hydroxyle voisins



Nous avons observé lors des condensations de Michael le caractère nettement acide de ces α-cétols :

- pH de l'ordre de 4
- nécessité d'une quantité de catalyseur alcalin plus importante que dans le cas des cétones correspondantes.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'évaluer cette acidité. Pour cela, nous avons tracé les courbes de neutralisation de l'α-cyclohexanolone en solution aqueuse par une solution diluée de soude, le pH étant mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en utilisant une solution de soude N/30. L'α-cyclohexanolone était en solution N/5 dans de l'eau distillée. Pour des raisons de solubilité nous avons utilisé un cétol à l'état liquide.

Appareillage et mode opératoire

Nous avons utilisé un pH-mètre (TACUSSEL, type U_8) étalonné à l'aide d'une solution tampon à pH 8,75. La solution de soude est additionnée par une microburette (0,2 ml à la fois) dans la solution

de cétol dont on mesure le pH. La lecture est effectuée dès que l'aiguille est stabilisée. Cette stabilisation demande un temps nettement plus important si la solution de soude dépasse une certaine concentration (entre N/10 et N/30). Nous traçons ensuite la courbe de neutralisation classique: pH = f (volume de soude additionné)

Résultats

Nous avons obtenu dans tous les cas des courbes ayant l'allure des courbes classiques de neutralisation d'un acide faible (pages 94-95).

Les quantités de soude utilisées pour arriver au pH de demi-neutralisation sont toujours très inférieures (au moins 50 fois) à la quantité théorique correspondant à une neutralisation molécule à molécule.

Les valeurs du pK_A obtenues varient avec le temps θ depuis lequel l'échantillon d'α-cétol utilisé est distillé.

θ	½ h	14 h	20 h
pK_A	6,25	6,70	7,75

Il semble donc que l'α-cyclohexanolone liquide, ou en solution, existe sous deux formes:

- une forme acide, dosable par la soude, probablement la forme cétolique normale,

- une forme non dosable par la soude, et en quantité nettement plus importante: peut être un ène-diol. L'existence d'α-cétol sous forme diénolique en milieu alcalin a été signalée (55).

Conclusions:

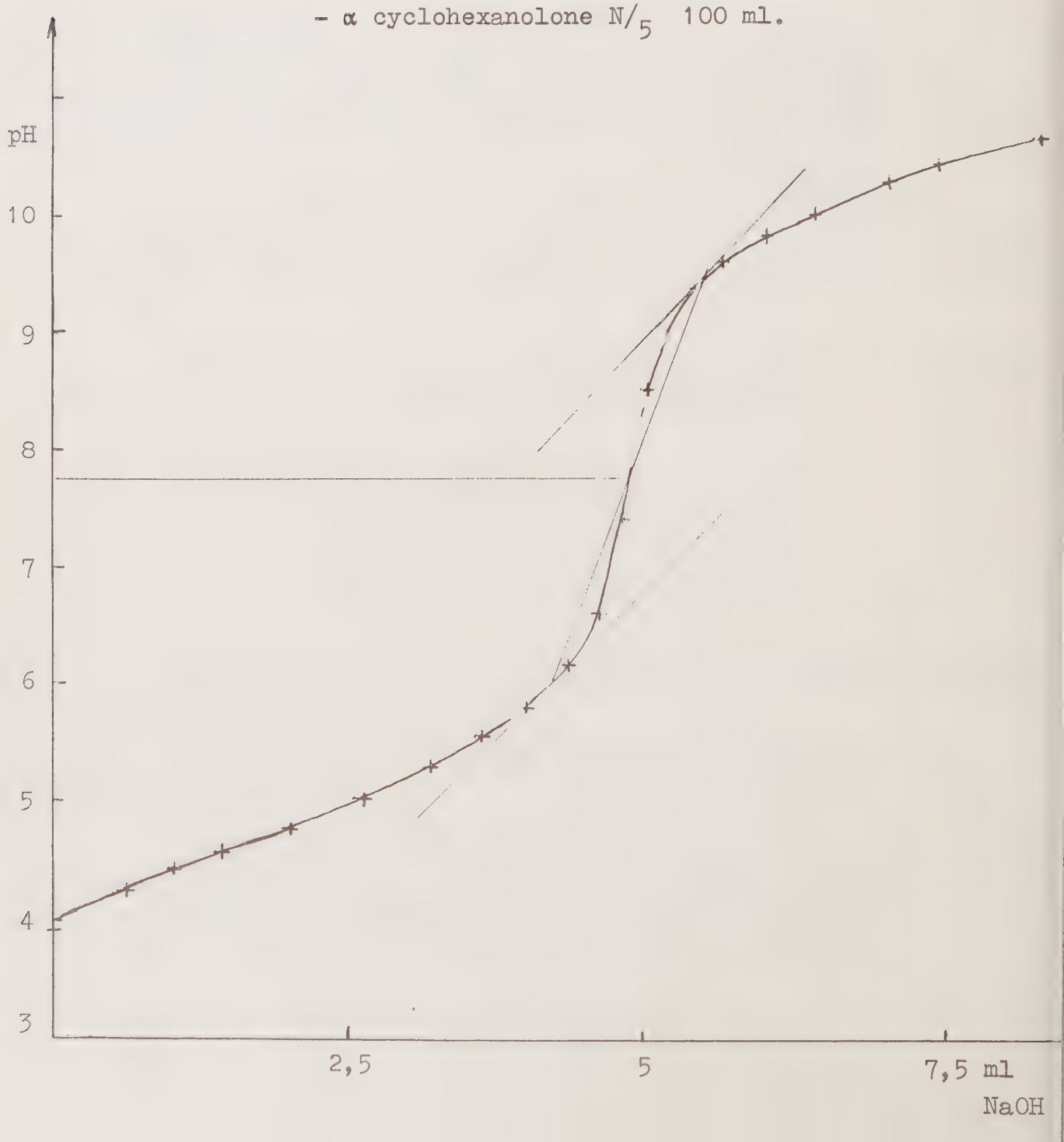
Les valeurs du pK_A obtenues placent l'α-cyclohexanolone dans l'échelle des composés à hydrogène actif entre la diacétylacétone (pK_A= 6) et le malonate d'éthyle (pK_A= 8).

Elles montrent qu'il existe dans ce cétol un hydrogène beaucoup plus mobile que celui d'un alcool secondaire (isopropanol pK_A= 18) ou d'une cétone (acétone $pK_A \sim 20$). Nous avons déjà vu qu'il s'agit de l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique.

COURBES DE NEUTRALISATION DE L'α-CYCLOHEXANOLONE

α-cyclohexanolone distillée depuis 20 h.

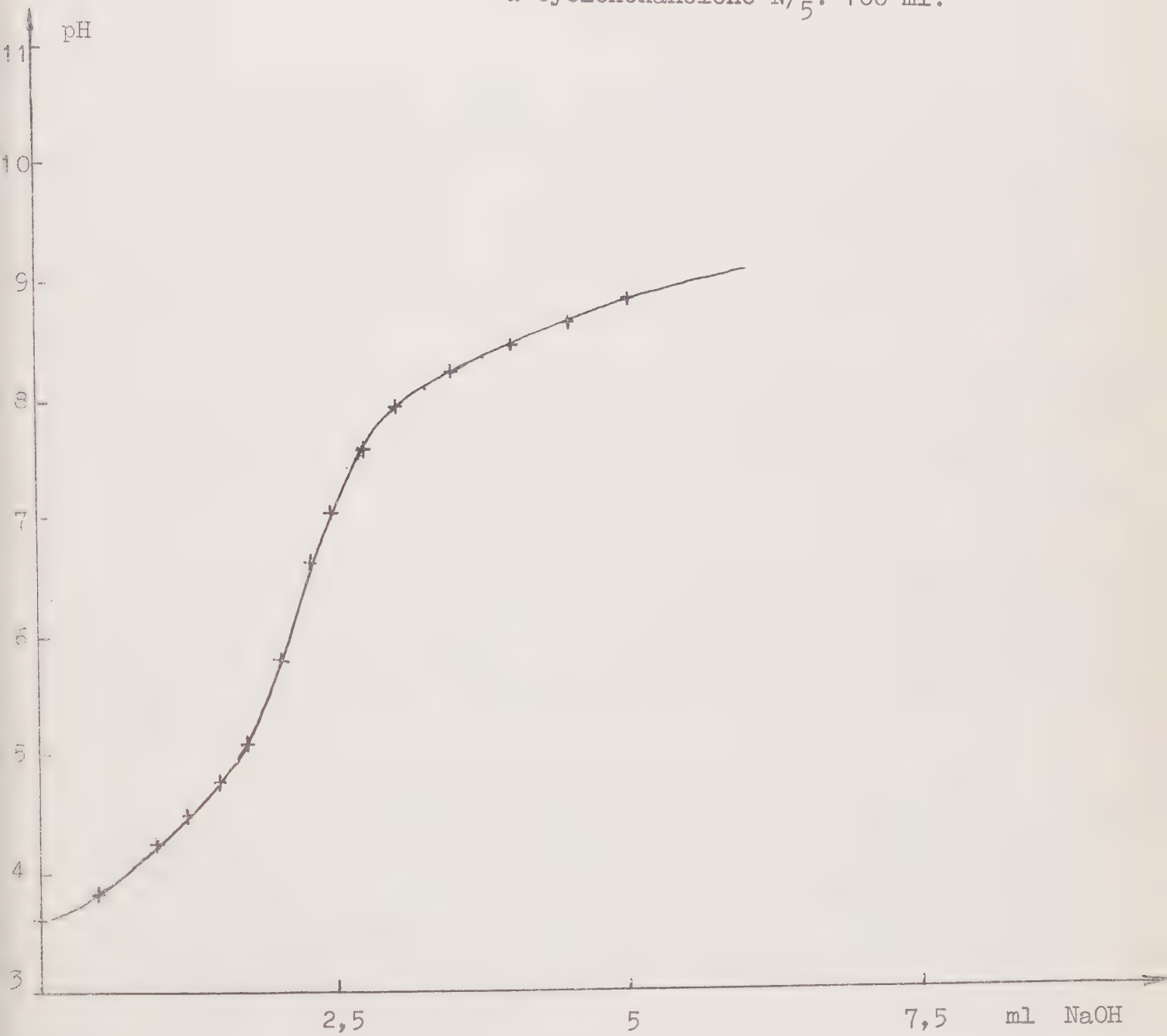
- NaOH $N/_{30}$
- α cyclohexanolone $N/_{5}$ 100 ml.



α-cyclohexanolone distillée depuis ½ h.

NaOH $N/_{30}$

α-cyclohexanolone $N/_5$: 100 ml.



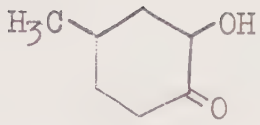
CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons constaté que les α-cétols secondaires peuvent participer à des réactions de Michael avec les cétones α-éthyléniques pour donner des cyclohexènolones en série aliphatique et des octalolones en série cyclanique. La structure de ces composés a été établie en les transformant en phénols, naphtols ou hydrocarbures, cette étude nous ayant montré que ces réactions mettaient en oeuvre l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique de l'α-cétol.

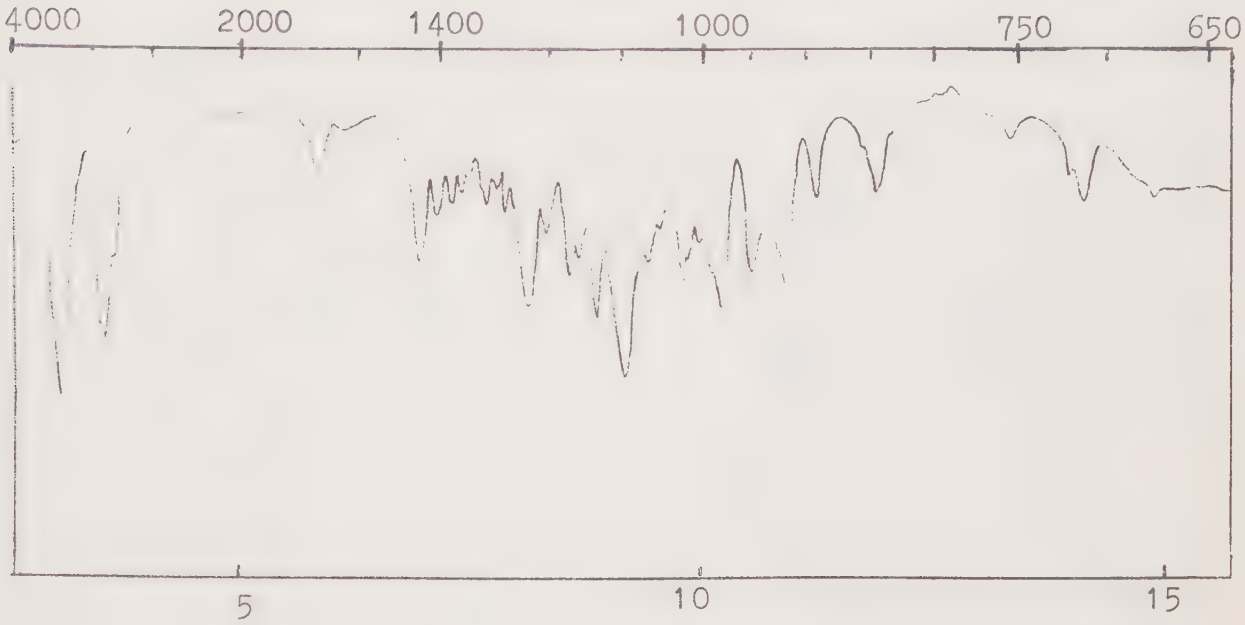
Les réactions de cyanoéthylation des α-cétols secondaires, conduisant à des nitriles ϑ-alcool, ont confirmé la mobilité de cet hydrogène. Il serait intéressant de poursuivre et de compléter ces travaux qui laissent de grandes possibilités en synthèse organique.

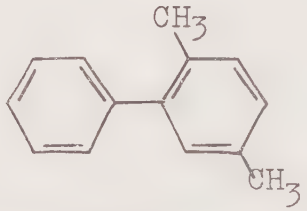
L'action des chlorures d'allyle et de benzyle sur les α-cétols cyclaniques secondaires nous a conduit à des conclusions analogues en donnant des alcoyl-1 cyclohexanol-1 one-2 transformables en alcoyl-2 cyclohexanones. Elle peut être généralisée en vue de la synthèse de cétones α-substituées en série aliphatique et en série cyclanique.

Enfin, la mesure de l'acidité de l'α-cyclohexanolone que nous avons été conduits à effectuer à la suite des précédents résultats, a confirmé la grande mobilité de l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique, vis à vis de l'hydrogène fonctionnel de l'hydroxyle et des hydrogènes portés par le groupement méthylène en α du carbonyle.

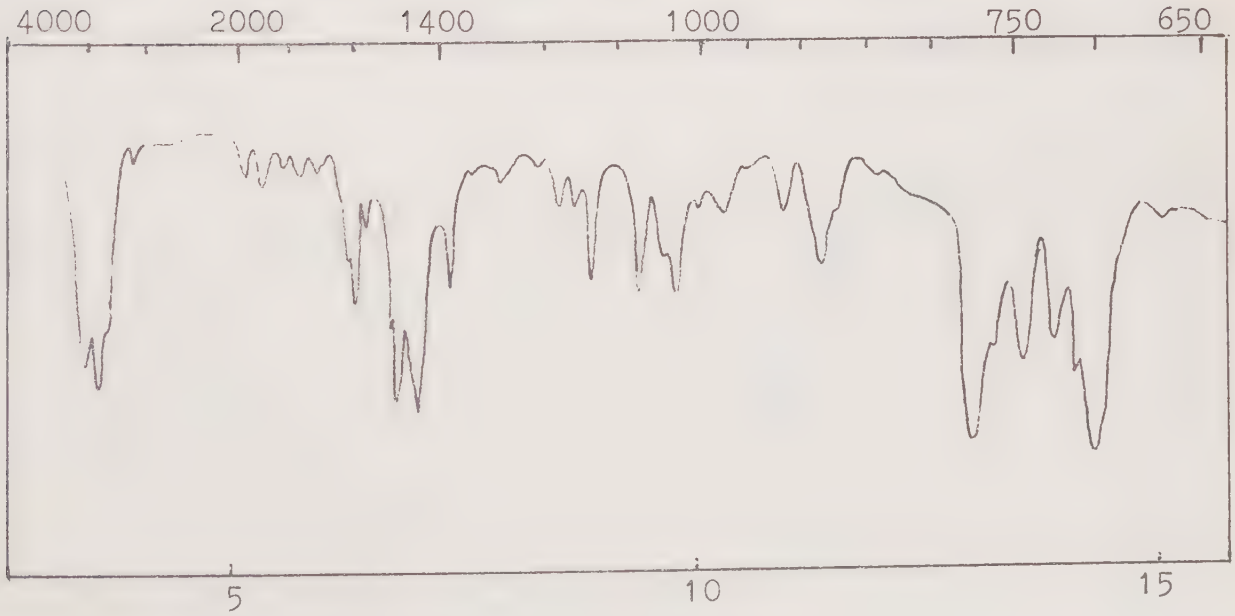


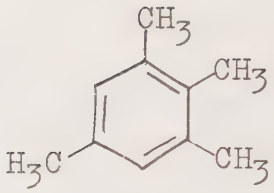
solide dans K Br



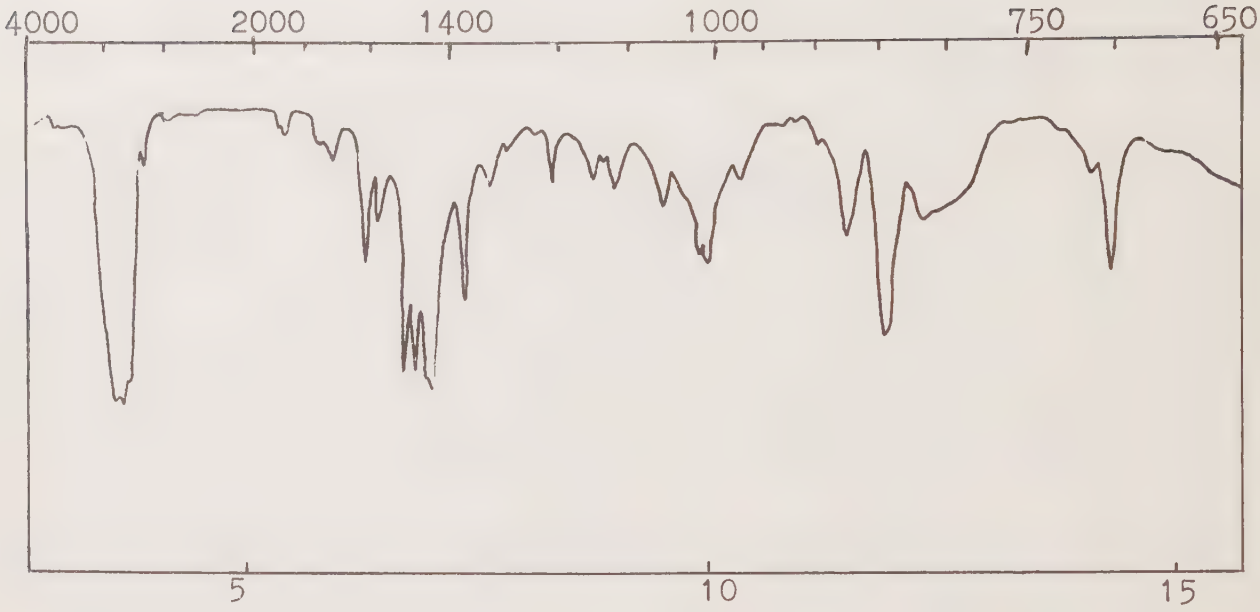


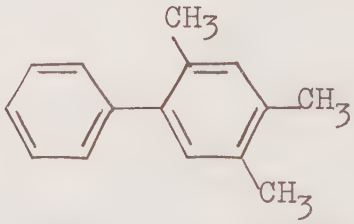
pur



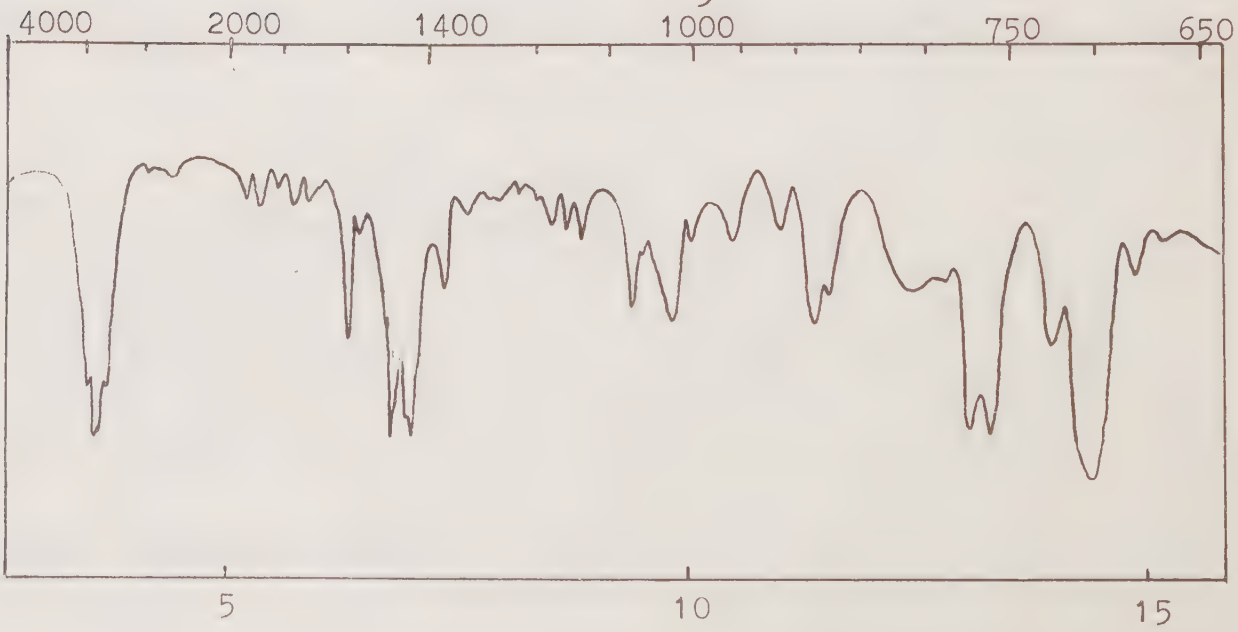

CH3
CH3
H3C
CH3

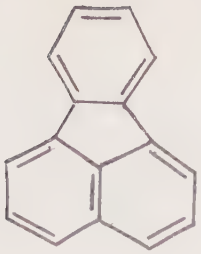
pur


4000
2000
1400
1000
750
650
5
10
15

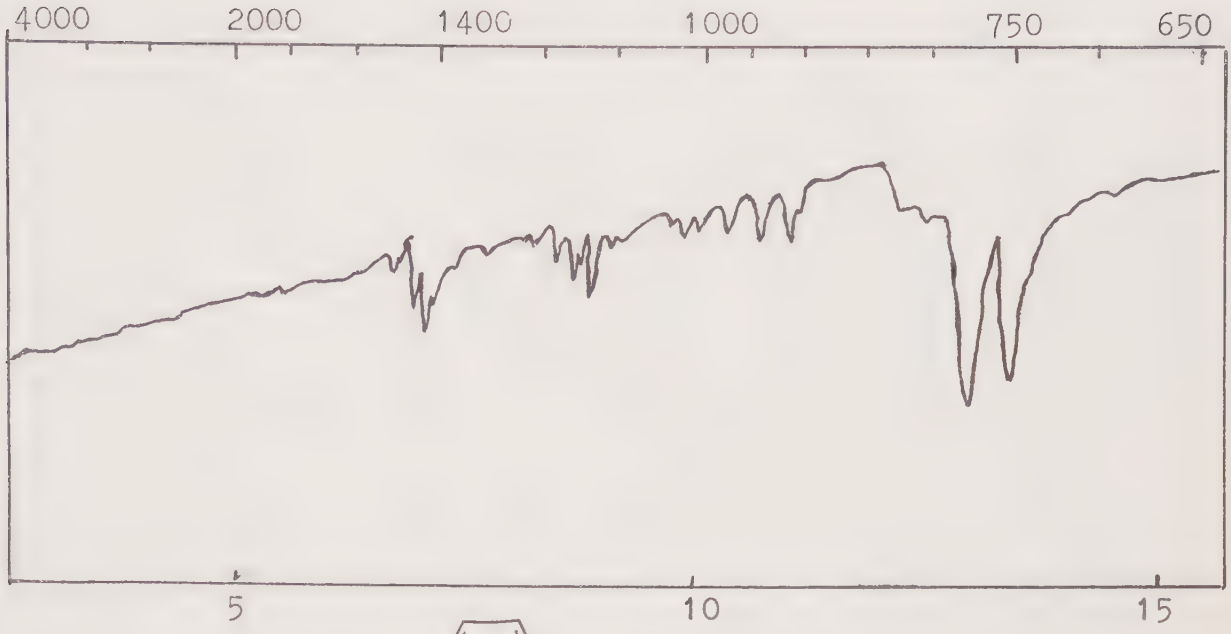

CH3
CH3
CH3

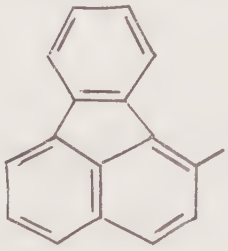
pur


4000
2000
1400
1000
750
650
5
10
15

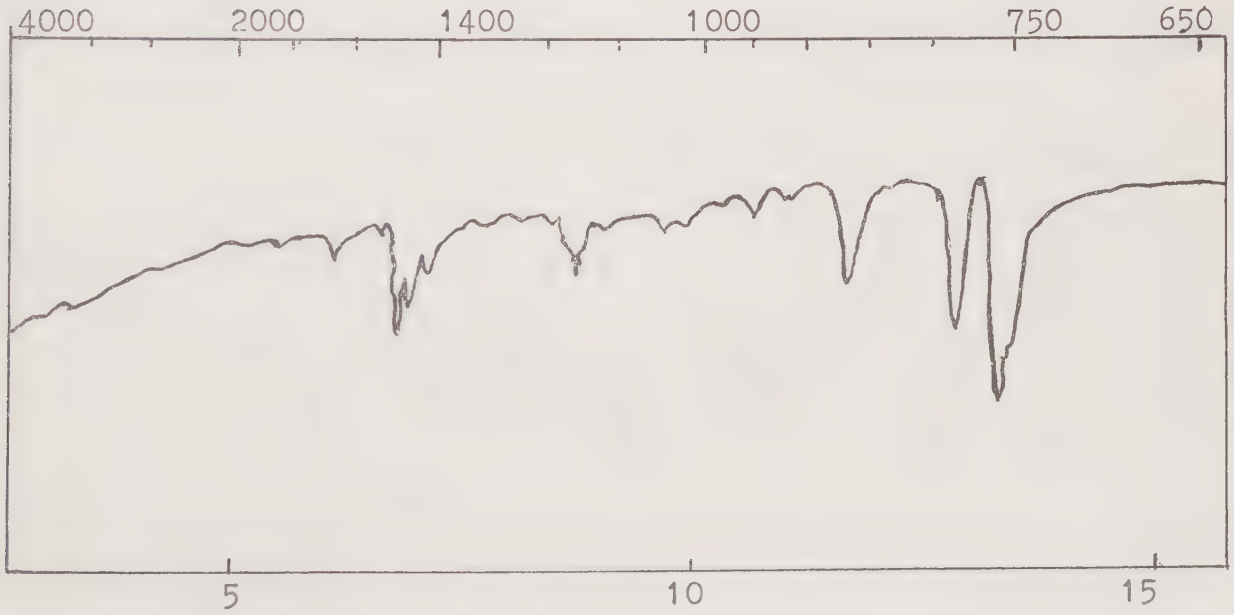


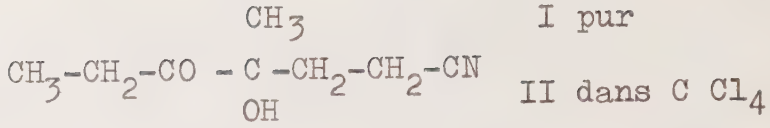
dans K Br





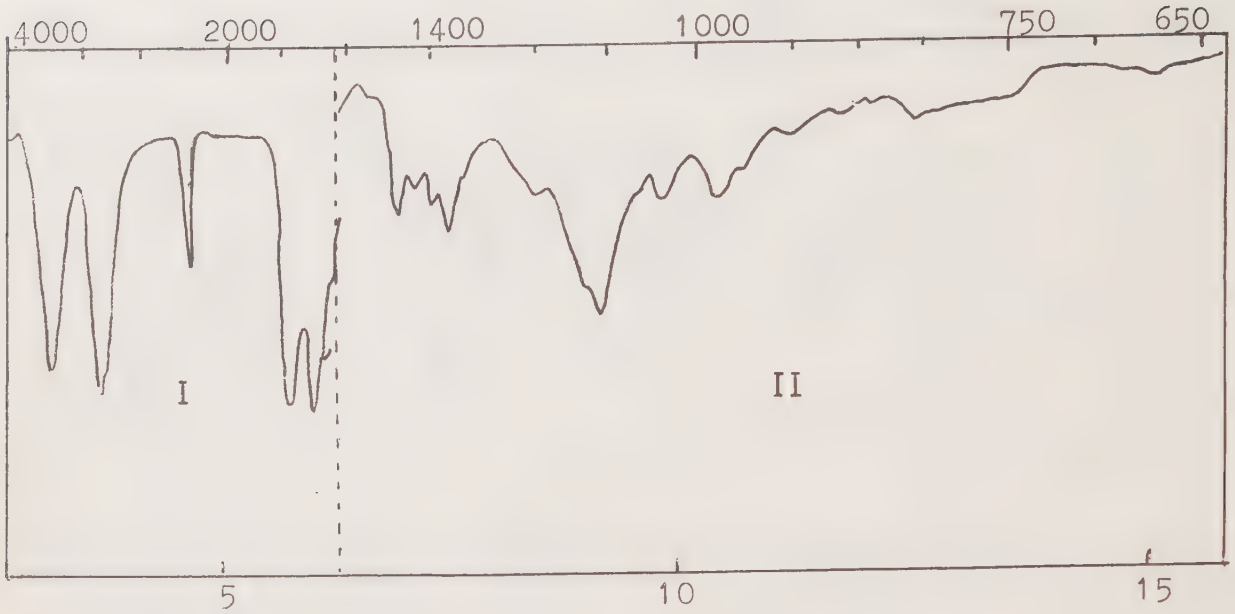
dans K Br

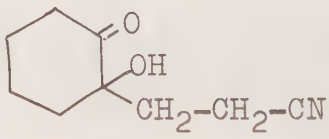




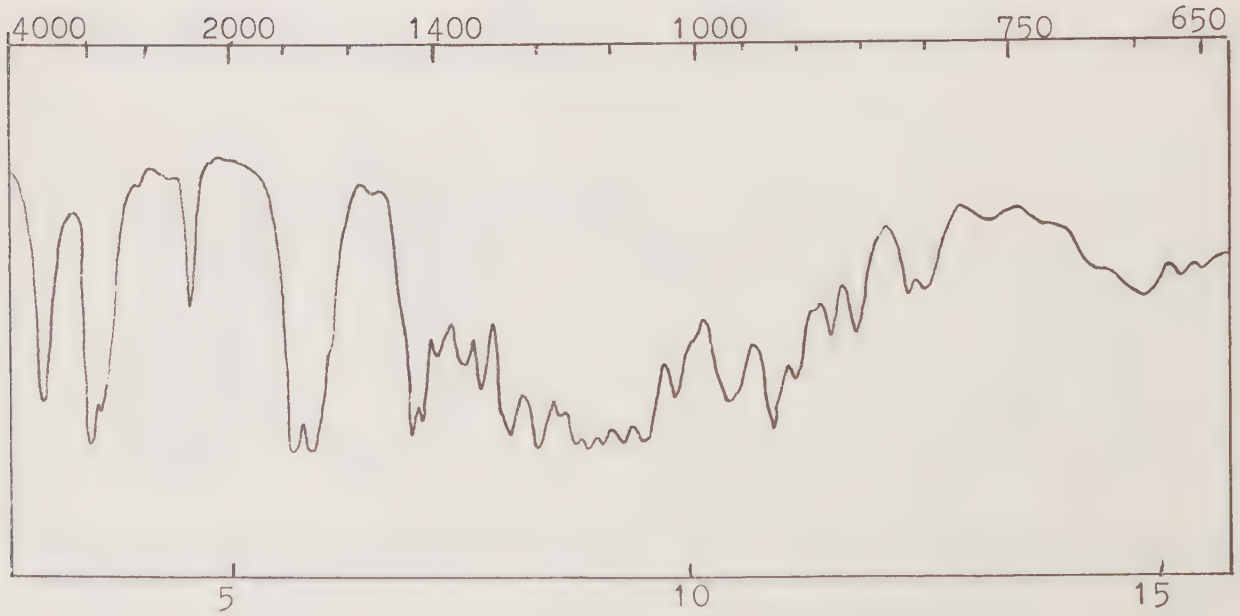
I pur

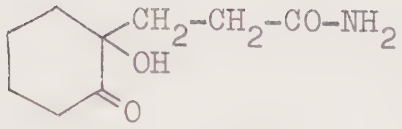
II dans C Cl_4



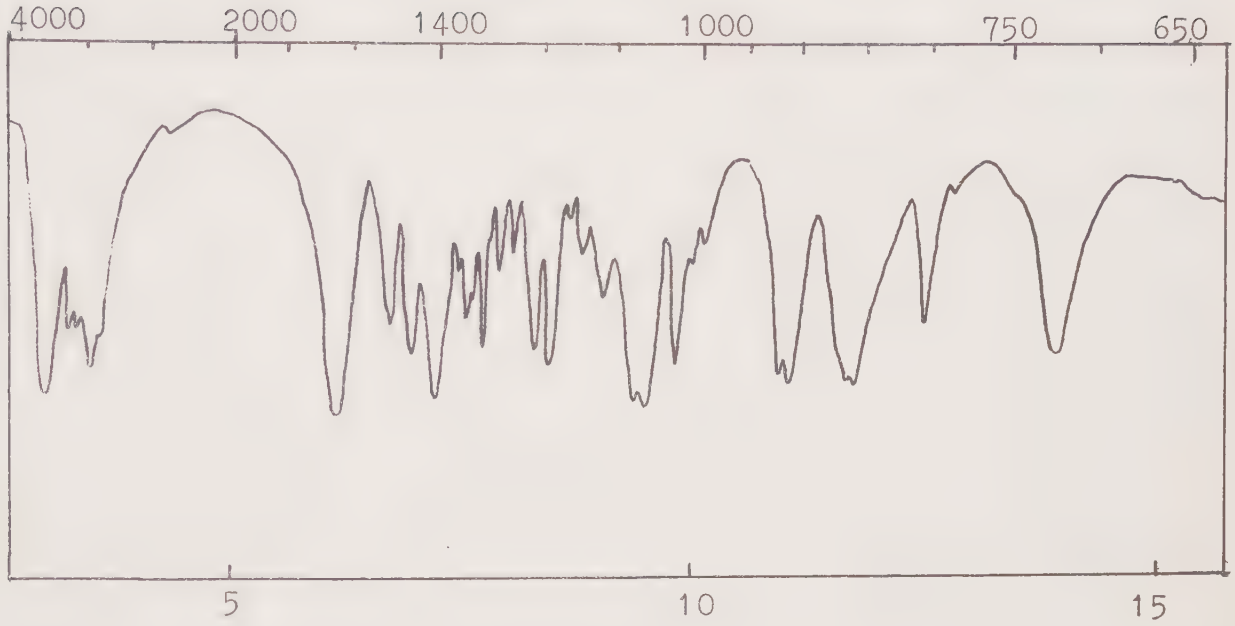


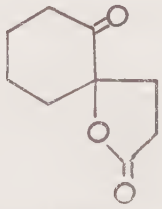
pur



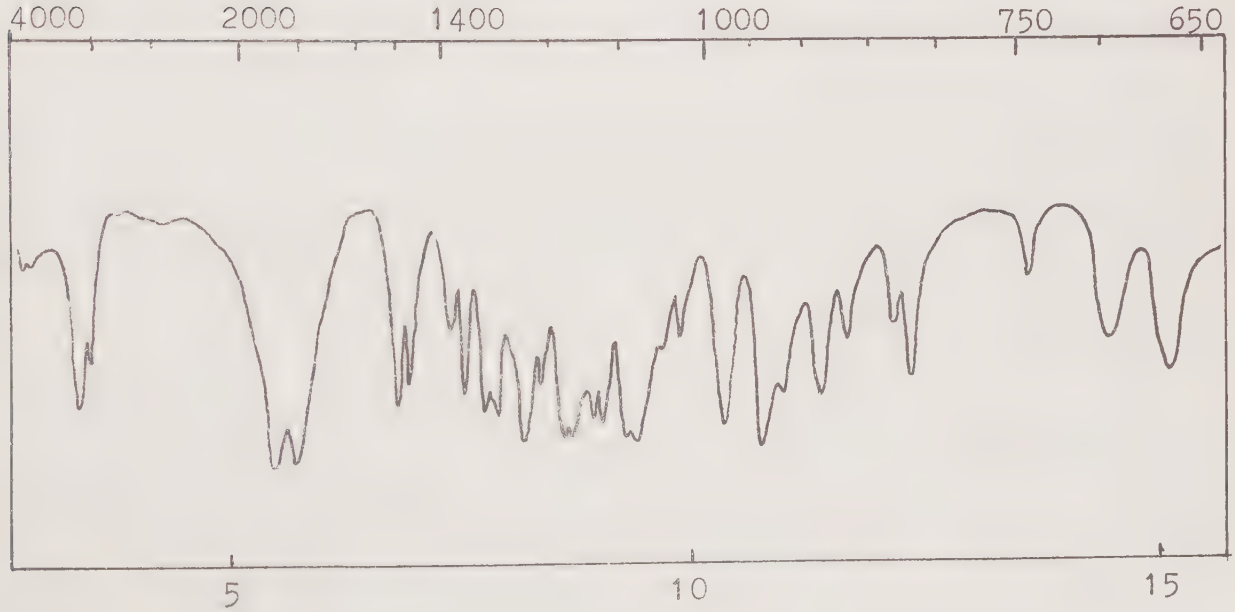


dans K Br





dans K Br



LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX

Les températures indiquées sont données sans correction de colonne émergente.

Les points de fusion ont été pris au bain de mercure ou en tube scellé (t).

Les composés marqués * sont déjà cités mais incomplétement décrits.

COMPOSES NOUVEAUX	F	Eb.	n_D^{25}	d_4^{25}	Pg
HYDROCARBURES					
Diméthyl-2,5 biphényle *		106-8/4	1,5775	0,987	18
Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexène-3*		125/11	1,5318	0,947	86
Méthyl-3 diphénylméthane *		138-40/13	1,5600	0,985	87
Triméthyl-2,4,5 biphényle		120-1/5	1,5730	0,982	27
Phényl-1 Δ^{2-3} Δ^{1-9} hexaline		131-2/3,5	1,5742	1,028	47
Phényl-1 Δ^{2-3} (ou Δ^{3-4}) octaline		117-9/3,5	1,5615	1,012	51
Méthyl-7 phényl-1 Δ^{2-3} Δ^{1-9} hexaline		162-3/4	1,5734	1,017	60
PHENOLS					
Tétraméthyl-2,3,4,6 phénol					
- ester paranitrobenzoïque	86-92 (t)				21
Benzyl-2 phénol *	21	140/4	1,5925	1,098	81
Diméthyl-2,5 phényl-3 phénol	92	160/5			17
- ester acétique	50				
- ester paranitrobenzoïque	140				
Triméthyl-2,4,5 phényl-3 phénol		135-8/3	1,5710		26
- ester acétique		163-4/4	1,5596		
- ester dinitro-3,5 benzoïque	72				27
DECALOLS et DECALONES					
Méthyl-2 décalol-9 one-3		132/1			38
- semicarbazone	208-9 (t)				
Diméthyl-1,1 décalol-3		142-3/15	1,5020	0,933	55
Phényl-1 décalol-3	96	161/3			50
OCTALOLS et OCTALONES					
Méthyl-2 Δ^{8-9} (ou Δ^{1-9}) octalol-3		91/1	1,5110	1,006	40
Diméthyl-1,1 Δ^{4-10} octalone-3		93/4	1,5060	0,961	54
Phényl-1 Δ^{4-10} octalone-3	72	153/2,5			50
- oxime	179-80				

COMPOSES NOUVEAUX	F	Eb.	n^{25}_{D}	d^{25}_{4}	Pg
HEXALONES					
Méthyl-2 Δ^{3-9} Δ^{4-10} hexalone-3	87	114-6/2			37
Diméthyl-2,7 Δ^{3-9} Δ^{4-10} hexalone-3		133-5/3	1,5842		56
Phényl-1 Δ^{3-9} Δ^{4-10} hexalone-3	97				46
- oxime	153-4				
CYCLOHEXANONE					
Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanone-4 *		130/3	1,5251	1,009	85
CYCLOHEXANEDIOL					
Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanediol-3,4	90(t)	154/3			85
DIHYDROXYDECALINES					
Méthyl-2 dihydroxy-3,9 décaline	178-9	126-8/1			40
Diméthyl-2,3 dihydroxy-3,9 décaline	192				39
Diméthyl-1,1 dihydroxy-3,9 décaline		122-3/6			54
Phényl-1 dihydroxy-3,9 décaline	163-5				47
Méthyl-7 phényl-1 dihydroxy-3,9 décaline	177				59
CYCLOHEXANOLONES					
Méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 *		80/11	1,4638	1,038	30
Allyl-1 cyclohexanol-1 one-2		100-1/13	1,4780	1,027	77
Benzyl-1 cyclohexanol-1 one-2	75-5	163-5/9			79
- semicarbazone	169				
Méthyl-1 benzyl-3 cyclohexanol-3 one-4	88(t)	173/12			84
- semicarbazone	181(t)				
CYCLOHEXENOLONES					
Triméthyl-1,4,5 cyclohexène-3 ol-1 one-2		77-9/2	1,4890	1,032	13
Tétraméthyl-1,3,4,5 cyclohexène-3 ol-1 one-2		99/3	1,4870	1,0157	20
- semicarbazone	198(t)				
Diméthyl-1,4 phényl-6 cyclohexène-3 ol-1 one-2	157	156-60/2			16

COMPOSES NOUVEAUX	F	Eb.	n^{25}_{D}	d^{25}_{4}	Pg
Triméthyl-1,3,4 phényl-6 cyclohexène-3 ol-1 one-2		148-50/2	1,5510		25
OCTALOLONES					
Méthyl-2 Δ^{4-10} octalol-9 one-3	90	135/1			36
- semicarbazone	214(t)				
Diméthyl-1,1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3		131/15	1,4980	1,002	53
Diméthyl-2,7 Δ^{4-10} octalol-9 one-3		142-4/3	1,5149		56
Triméthyl-1,1,7 Δ^{4-10} octalol-9 one-3		124-6/11	1,4900	0,995	61
Phényl-1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3	153	195-200/0,5			45
- oxime	214-6 (t)				
Méthyl-7 phényl-1 Δ^{4-10} octalol-9 one-3	150				58
LACTONE					
(Cyclohexanone-2')yl-4 butyrolactone	59	130/0,3			70
- oxime	124				
- semicarbazone	206(t)				
NITRILES					
Méthyl-4 hydroxy-4 heptanone-5 nitrile		106-7/0,5	1,4510	1,040	66
(β cyanoéthyl)-1 cyclohexanol-1 one-2		123/0,3	1,4930	1,160	69
AMIDE					
(Cyclohexanone-2'ol-1')yl-3 propanamide	177				69

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1 - E.D. BERGMANN,D. GINSBURG er R. PAPPO, Organic Reactions, X, p.179
2 - J. COLONGE et J. DREUX, C.R. Acad.Sci., 1950, 231, 1504
3 - R. CHAPURLAT et J. DREUX, " " " , 1960, 251, 1529-30
4 - J. COLONGE,J. DREUX et R. CHAPURLAT, C.R.Acad.Sci.,1960,251, 252-4
5 - J. COLONGE et J. DREUX, Bull.Soc.Chim., 1952, 47
6 - J. COLONGE,J. DREUX et J-P. KEHLSTADT,Bull.Soc.Chim.,1954, 1404
7 - V. IONESCU et O.G. POPESCU,Bull.Soc.Chim. 1932, 51, 1215
8 - R. CHAPURLAT et J. DREUX ; référence à paraître.
9 - W.S. RAPSON et R. ROBINSON, J.Chem.Soc., 1935, 1285
10 - F.G. BADDAR et F.L. WARREN, " " , 1939, 944
11 - M. BERINGER et I. KUNTZ, J.Amer.Chem.Soc.1951, 73, 364
12 - J. BEKELEY et M.S. CARPENTER, J.Amer.Chem.Soc. 1926, 48, 2375-8
13 - W.S. RAPSON, J.Chem.Soc., 1936, 1626
14 - J. SZMUSZKOVICZ et H. BORN, J.Amer.Chem.Soc. 1953, 75, 3350
15 - C.K. INGOLD, Structure and mecanism in org.Chem., 1953, p.691
16 - A. LAPWORTH, J.Chem.Soc., 1906, 89, 945
17 - C.K. INGOLD, Chem.Rews, 1934, 15, 225
18 - ALEXANDER, Ionic Org.Reactions, 1950, p. 17
19 - " " " " p. 13
20 - " " " " p. 180
21 - PAULING, The nature of the chemical bond , 1939 p.75
22 - J. DREUX, Thèse Lyon, 1953
23 - G. CLERC, Thèse Lyon, 1954
24 - K. AUWERS et J. MARWEDEL, Ber. 1895, 28, 2902
25 - E. BAMBERGER et L. BLANGEY, Ann. 1911, 384, 307
26 - O. WALLACH et Fr. HEUSLER, Ann. 1888, 243, 234
27 - K.v. AUWERS,H. BUNDESMANN et F. WIENERS, Ann.1926,447, 183
28 - G.R. ZELLARS et R. LEVINE, J.Org.Chem. 1948, 13, 911
29 - K.v. AUWERS et W. MAUSS, Ann. 1928, 460, 264
30 - A.W. HOFMANN, Ber. 1884, 17, 1916

31 - L.I. SMITH etF.H. MAC DOUGALL, J.Amer.Chem.Soc., 51, 3002
32 - W.R. ORNDORFF et S.W. YOUNG, Am.Chem.J., 15, 267
33 - F. EISENLOHR, Fortsch. Ch.Phys. 1925, 18, 556
34 - P. JANNASCH et M. WEILER, Ber. 1894, 27, 3443
35 - L.J. BELLAMY, The I.R.spectra of complex molecules, 1958
36 - G.H. BEAVEN et E.A. JOHNSON, Spectrochimica Acta, 1959, 14, 67
37 - C.G. CANNON et G.B.B.M. SUTHERLAND, Spectrochimica Acta 1951, 4, 373
38 - C. GARRIGOU-LAGRANGE,J.M. LE BAS et M.L. JOSIEN,Spectrochimica Acta, 1958, 12, 318
39 - Organic Syntheses, 25, p.22
40 - A. KOTZ et H. STEINHORST, Ann. 1911, 379, 1-27
41 - M. MOUSSERON et R. JACQUIER, C.R.Acad.Sci. 1949, 229, 374
42 - J.W. CORNFORTH et R. ROBINSON, J.Chem.Soc., 1949, 1855
43 - A.J. BIRCH, J.A.K. QUARTEY et H. SMITH,J.Chem.Soc., 1952, 1768
44 - M. TISHLER,L.F. FIESER et N.L.WENDLER, J.Amer.Chem.Soc.,62,2866-70-7
45 - M. PEREZ et P. POIRIER, Méthodes et réactions de l'analyse organique II, p.49, 1952
46 - A. BARBOT, Bull. Soc.Chim. 1930, 47, 1314
47 - O.L. BARIL et E.S. HAUBER, J.Amer.Chem.Soc.,1931, 53, 1087
48 - J.v. BRAUN et E. ANTON, Ber. 1929, 62, 145
49 - J.W. COOK et C.A. LAWRENCE, J.Chem.Soc., 1936, 1431
50 - R. WEISSGERBER et O. KRUBER, Ber.,1919, 52, 346-51-59-60-67
51 - E.A. COULSON, J.Chem.Soc., 1935, 77
52 - N. CAMPBELL et H. WANG, J.Chem.Soc., 1949, 1513-15
53 - C.S. BARNES, K.H. PAUSACKER et W.E. BADCOCK, J.Chem.Soc., 1951, 730-3
54 - M. MOUSSERON, R. JACQUIER et A. FONTAINE, Bull.Soc.Chim. 1952, 767
55 - MATHIEU et ALLAIS, Principes de Synthèse Organique, 1957, p.325
56 - G. VAVON et P. ANZIANI, Bull.Soc.Chim. 1927, 41, 1642
57 - S. FUJISE, Scient.pap.Inst.phys.Chem.Res., 10, 86
et Chem.Zentr., 1929, I, 2991
58 - E.A. BRAUDE et J.A. COLES, J.Chem.Soc.,1950, 2014-19
59 - M. TIFFENEAU et M. PORCHER, Bull.Soc.Chim.,1922,31, 324-34
60 - R. CORNUBERT et A. MAUREL, Bull.Soc.Chim.,1931,49, 1512
61 - E.F. PRATT et D.G. KUBLER,J.Amer.Chem.Soc.,1954,76, 52-6
62 - K.v. AUWERS,W. TREPPMANN, Ber., 1915, 48, 1223

63 - L. CLAISEN, Z.Angew.Chem., 1923, 36 , 478-9
64 - P.B. RUSSELL, J. Chem.Soc., 1954, 1771-4
65 - D. KURSSANOFF, Ber. 1931, 64 B 2297-301
66 - R.C. HUSTON et K. GOODEMOOT, J.Amer.Chem.Soc., 1934, 56, 2432-4
67 - R. POGGI, Gazz.Chim.It., 1942, 72 , 16-18
68 - P. MASTAGLI, A. CHARREIRE et P. LAMBERT, C.R.Acad.Sci., 1945,221,749-5
69 - J.H. LAMNECK Jr. et R.H. WISE,Natl.Advisory Comm.Aeronaut.Tech.Note 2230, 17 pp, 1950
et Chem.Abstr. 45, 6609 h.
70 - E.D. BERGMANN, D. GINSBURG et R. PAPPO, Organic Reactions,X,p.229-33 et 415-41
71 - H.A. BRUSON, Organic Reactions, V p. 79
72 - R.L. FRANK et R.C. PIERLE, J.Amer.Chem.Soc.,1951, 73, 724
73 - L.B. BARKLEY et R. LEVINE, " " " 1950, 72, 3699
74 - H.A. BRUSON et W.D. NIEDERHAUSEN,U.S.Pat. 2.437.906
et Chem.Abstr. 42 4196 a
75 - H.A. BRUSON et T.W. RIENER, J.Amer.Chem.Soc. 1948, 70, 214
76 - R.H. JAEGER et H.SMITH, J.Chem.Soc., 1955, 160-5
77 - G.W. WHELAND, The Theorie of resonance, 1944, p.85, 135, 136
78 - MATHIEU et ALLAIS, Principes de Synthèse Organique, 1957, p.232
79 - M. BERGMANN et M. GIERTH, Ann., 1926, 448, 48-76
80 - J.C. SHEEHAN, R.C.O'NEILL et M.A. WHITE, J.Amer.Chem.Soc., 1950,72, 3376-78.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION

CHAPITRE I :

ADDITION NUCLEOPHILE D'α-CETOLS SUR DES CETONES α-ETHYLENIQUES

Bibliographie générale 1
Mécanisme des réactions 3

I - Addition nucléophile d'α-cétols aliphatiques sur des cétones α-éthyléniques 6

Matières premières 6
Conditions générales de la réaction 7
Structure des produits obtenus 9

A- Condensation de la butanol-2 one-3 sur la méthyl-2 butène-1 one-3 12

B- Condensation de la butanol-2 one-3 sur la benzylidèneacétone 14

C- Condensation de la pentanol-2 one-3 sur la méthyl-2 butène-1 one-3 19

D- Condensation de la pentanol-2 one-3 sur la benzylidène acétone 23

II - Addition nucléophile d'α-cétols cyclaniques sur des cétones α-éthyléniques 29

Matières premières 29
Conditions générales de la réaction 30
Structure des composés obtenus 31

A- Condensation de l'α-cyclohexanolone sur la méthyl-2 butène-1 one-3 33

B- Condensation de l'α-cyclohexanolone sur la benzylidèneacétone 43

B'-Condensation de la cyclohexanone sur la benzylidèneacétone 49

C- Condensation de l'α-cyclohexanolone sur l'oxyde de mésityle 51

D- Condensation de la méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 sur la méthyl-2 butène-1 one-3 55

E- Condensation de la méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 sur la benzylidèneacétone 57

Page

F- Condensation de la méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 sur l'oxyde de mésityle 61

Conclusion 62

CHAPITRE II :

ADDITIONS NUCLEOPHILES D'α-CETOLS SUR LE NITRILE ACRYLIQUE 63

A- Addition de la pentanol-2 one-3 sur le nitrile anylique 65

B- Addition de l'α-cyclohexanolone sur le nitrile acrylique 67

CHAPITRE III :

ACTION DES HALOGENURES DU TYPE ALLYLIQUE SUR LES α-CETOLS CYCLANIQUES 73

I. Action du chlorure d'allyle sur l'α-cyclohexanolone 76

II. Action du chlorure de benzyle sur l'α-cyclohexanolone 78

III. Action du chlorure de benzyle sur la méthyl-1 cyclohexanol-3 one-4 83

CHAPITRE IV :

PROPRIETES PARTICULIERES AUX α-CETOLS CYCLANIQUES 89

Structure 89

Propriétés acides 91

CONCLUSIONS GENERALES 97

Spectres I.R. 99

Liste des composés nouveaux 105

Index bibliographique 109

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

STABILISATION DES RADICAUX LIBRES (RADICAUX "GELÉS")

Vu :
Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. JANIN
J. DREUX

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
LYON, le 29 JUILLET 1961

Pour le Recteur,
Le Doyen Délégué
H. GAUTHIER